

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Tamara Nikitović

Zagreb, 2012.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNIRAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Slaven Dobrović, dipl. ing.

Student:

Tamara Nikitović

Zagreb, 2012.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečenaznanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru rada prof. dr. sc. Slavenu Dobroviću na usmjeravanju prilikom izrade ovog rada te na korisnim savjetima. Također se zahvaljujem laborantu Marku Skozritu za svu pruženu pomoć prilikom mjerenja. Također se zahvaljujem kolegici Ivi Sakoman za svu pruženu pomoć pri mjerenjima.

Tamara Nikitović

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS DIJAGRAMA	IV
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
1. UVOD.....	1
2. MEMBRANE	2
2.1. Membranske separacije.....	3
2.1.1. Ultrafikacija	5
2.1.2. Mikrofiltracija i piezodijaliza	7
2.1.3. Plinska permeacija	8
3. REVERZNA OSMOZA	9
3.1. Osmoza.....	9
3.2. Sustavi reverzne osmoze	10
3.2.1. Tokovi kroz membranu	11
3.2.2. Konfiguracija sustava reverzne osmoze (RO)	13
4. REMINERALIZACIJA PERMEATA REVERZNOOSMOTSKOG UREĐAJA.....	14
4.1. KALCIJEV KARBONAT CaCO_3	15
4.1.1. Postanak kalcijevog karbonata.....	16
4.2. Kalcij	17
4.3. Semidol – dolomitni filtracijski materijal	17
4.4. Kalcit	18
5. OPIS ZADATKA	20
5.1. Mjerna aparatura	20
5.2. Mjerna kemikalija	20
5.3. Neutralizacijski materijal	21
5.4. Mjerenje	21
5.4.1. Električna vodljivost	21
5.4.2. pH vrijednost.....	22
5.4.3. Alkalitet vode.....	24

5.4.3.1. „p“-alkalitet.....	26
5.4.3.2. „m“- alkalitet.....	26
5.4.4. Tvrdća vode	27
5.4.5. Anorganski ugljik (eng. Inorganic Carbon, IC)	29
5.4.6. Langelierov indeks zasićenja (LSI).....	30
6. OBRADA REZULTATA.....	34
6.1. pH vrijednost.....	35
6.2. Električna vodljivost	36
6.3. Ukupna tvrdoća (UT)	37
6.4. „m“ - alkalitet.....	38
6.5. „-p“ i „p“ alkalitet	39
6.6. Anorganski ugljik.....	40
7. DIMENZIONIRANJE UREĐAJA ZA NEUTRALIZACIJU.....	41
7.1. Uređaj za neutralizaciju semidolom.....	41
7.2. Uređaj za neutralizaciju kalcitom	43
8. ZAKLJUČAK.....	46
PRILOZI.....	47
LITERATURA.....	48

POPIS SLIKA

Slika 1.	Prikaz membranskog procesa [1]	2
Slika 2.	Klasična filtracija	3
Slika 3.	Filtracija uz tangencijalni bok	4
Slika 4.	Proces ultrafikacije [1]	6
Slika 5.	Osmoza [1]	9
Slika 6.	Shema reverzne osmoze [1]	10
Slika 7.	Tokovi kroz membranu [1].....	12
Slika 8.	Jednostavan shematski prikaz postrojenja RO	13
Slika 9.	Semidol [4]	18
Slika 10.	Kalcit [5].....	19
Slika 11.	Konduktometar	21
Slika 12.	pH skala [7]	23
Slika 13.	pH metar	24
Slika 14.	Alkaliteti i karbonatne vrste u vodi [1]	25
Slika 15.	Promjena boje kod određivanja „p“ i „p“ alkaliteta.....	26
Slika 16.	Promjena boje mjerenjem „m“ alkaliteta	27
Slika 17.	Promjena boje mjerenjem ukupne tvrdoće	29
Slika 18.	TOC uređaj ASI-V Shimadzu	29
Slika 19.	Određivanje pH _s pomoću ukupne tvrdoće, alkaliteta i temperature.....	32
Slika 20.	Uređaj za neutralizaciju semidolom	40
Slika 21.	Uređaj za neutralizaciju kalcitom.....	44

POPIS DIJAGRAMA

Dijagram 1.	Langelierov indeks dobiven pomoću formula	31
Dijagram 2.	Langelierov indeks dobiven pomoću grafa.....	33
Dijagram 3.	pH vrijednosti neutraliziranog permeata	35
Dijagram 4.	Vrijednosti električne vodljivosti neutraliziranog permeata.....	36
Dijagram 5.	Srednja vrijednosti ukupne tvrdoće (UT) neutraliziranog permeata	37
Dijagram 6.	Vrijednosti „m“-alkaliteta neutraliziranog kondenzata	38
Dijagram 7.	Vrijednosti „p“ i „-p“-alkaliteta neutraliziranog kondenzata	39
Dijagram 8.	IC vrijednost	40

POPIS TABLICA

Tablica 1. Tehnički važne membranske separacijske operacije [2]	4
Tablica 2. Osnovna svrha procesa [2]	5
Tablica 3. Fizičke osobine semidola [3].....	17
Tablica 4. Kemijska analiza semidola [3]	16
Tablica 5. Fizičke osobine kalcita [5]	17
Tablica 6. Kemijska analiza kalcita [5]	17
Tablica 7. Udjeli hidrogenkarbonata, karbonata i hidroksida u alkalitetu vode.....	25
Tablica 8. Tvrdća vode [1]	27
Tablica 9. Langelierov indeks za vodu na ulazu	31
Tablica 10. Vijednost kiselog permeata	34

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
T	K	Temperatura
p	Pa	Tlak
q	J/kg	Specifična toplina
v	m/h	Brzina
t	h	Vrijeme
h	m	Visina
Q	m ³ /h	Protok
π	Pa	Osmotski tlak
c	mol/l	Koncentracija
A	m ²	Površina
d	m	Promjer
UT	°nj	Ukupna tvrdoća
χ	$\mu\text{S/cm}$	Električna vodljivost
pH	-	pH vrijednost

SAŽETAK

Ovim radom će se u laboratoriju provesti neutralizacija vode nakon reverzne osmoze, koja zbog povišenog udjela ugljičnog dioksida ima kiseli karakter. Takva voda nije u skladu sa zahtjevima kvalitete vode i bitno se pospješuje korozivnost vode. pH u takvoj vodi je nizak, a voda je kisela te takva voda nije za upotrebu. U slučajevima kada je ta voda namijenjena za vodoopskrbu potrebno je provoditi neutralizaciju vode i otapanje minimalno traženog sadržaja kalcija, kako bi se vratili ioni oduzeti reverznom osmozom.

Neutralizaciju smo proveli na neutralizacijskom uređaju koji je bilo potrebno osmisliti. Permeat, koji nije smio biti u kontaktu sa zrakom kako ne bi iz njega izašao CO₂, nakon reverzne osmoze doveden je pomoću peristaltičke pumpe na uređaj koji se sastoji od dva granulirana materijala na bazi kalcita i kalcijevog dioksida. Nakon neutralizacije provode se mjerenja odabranih parametara remineraliziranog permeata koja se zatim obrađuju i predlažu dimenzije sustava za remineralizaciju permeata.

1. UVOD

Zemlja je većim svojim dijelom, tričertvrtine, prekrivena vodom. Od ukupne količine vode na planeti 97,5 % je slana voda, a slatke vode je svega 2,5 %. Procjenjuje se da je samo 1% slatke vode ili 0,007% ukupne količine vode na Zemlji moguće koristiti za potrebe čovječanstva, dok se veća količina slatke vode nalazi u ledenjacima, glečerima i podzemnim vodama. Prosječna svjetska potrošnja vode za domaćinstva, poljoprivredu i industriju iznosi 250 m³ po čovjeku godišnje. Stoga se u područjima u kojima nema mogućnosti korištenja pitke vode provodi postupak reverzne osmoze, a koristi se za desalinaciju vodenih otopina. Tehnologija reverzne osmoze počela se koristiti početkom 60-ih godina prošlog stoljeća u vojne svrhe, a danas poprima sve veće razmjere u svakodnevnom životu. Postupak obuhvaća široku primjenu kod pripreme i desalinacije pitkih voda obradom tri tipa sirove vode s različitim sadržajem soli: pitka (bunarska) voda, bočata (površinska) voda i morska voda.

Reverzna osmoza se, osim za desalinizaciju pitke vode, koristi u mnogobrojnim industrijskim i tehnološkim procesima kao u kemijskoj, petrokemijskoj, farmaceutskoj i metalurškoj industriji, zatim u proizvodnji alkoholnih i bezalkoholnih pića te pripremi vode za rashladne sustave i parne kotlove.

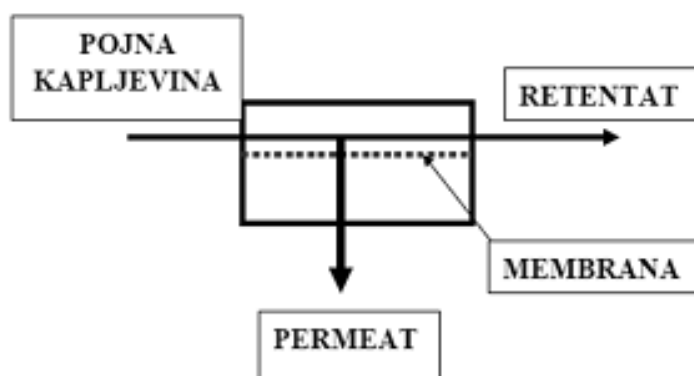
Reverznom osmozom smo uklonili kalcij i magnezij te ta voda nije primjerena za korištenje u vodoopskrbi jer može doći do sindroma trovanja vodom, hiponatremije¹ u organizmu. Stoga je vodu nakon reverzne osmoze potrebno remineralizirati ili neutralizirati kako bi ona bila prihvatljivog sastava i bezopasna za konzumaciju.

¹Hiponatremija- prekomjeren gubitak soli u organizmu

2. MEMBRANE

Membrane (lat. Membrana- kožica) su barijere koje razdvajaju kapljevite ili plinovite faze te omogućuju razmjenu komponenata između tih faza.

Membrane moraju biti propusne primjereno zahtjevima, a to tehnološko svojstvo se naziva permeabilitetom.. Membranski procesi se često nazivaju permeacijom, a proizvod permeacije koji je propušten kroz membranu permeatom. Zadržani proizvod permeacije, onaj koji nije prošao kroz membranu zajedno s konstituentima (soli, organske molekule, onečišćenja) naziva se retentatom ili koncentratom.



Slika 1. Prikaz membranskog procesa [1]

Separacijske membrane moraju biti selektivne, a to se naziva permeselektivitetom ili polupropusnošću. U separacijama kapljeviti faza izražava se kao postotak omjera koncentracija u sirovini i permeatu tvari koja se separira.

Mehanizmi selektivne permeacije razlikuju se prema sastavima membrana, sredine u kojoj se nalaze i čestice koje sudjeluju u permeaciji, njihove vrste, dimenzije i oblike. Važan je faktor sposobnost materijala membrane da se prožima i da time bubri. To svojstvo se može ocijeniti na temelju hidrofilije membranskog materijala. Pod time se u obzir uzima masa vode koja može prožimati membranu i način na koji se voda raspoređuje u njemu. Neke membrane ireverzibilnim postupkom gube sposobnost prožimanja i bubrenja, time i nužan permeabilitet čim se osuše.

Postojanost materijala i strukture membrana prema mehaničkom naprezanju i kemijskim djelovanjima (hidrolizi, plastifikatorima, aktivnom kloru) i temperaturnom opterećenju, važno je svojstvo membrana.

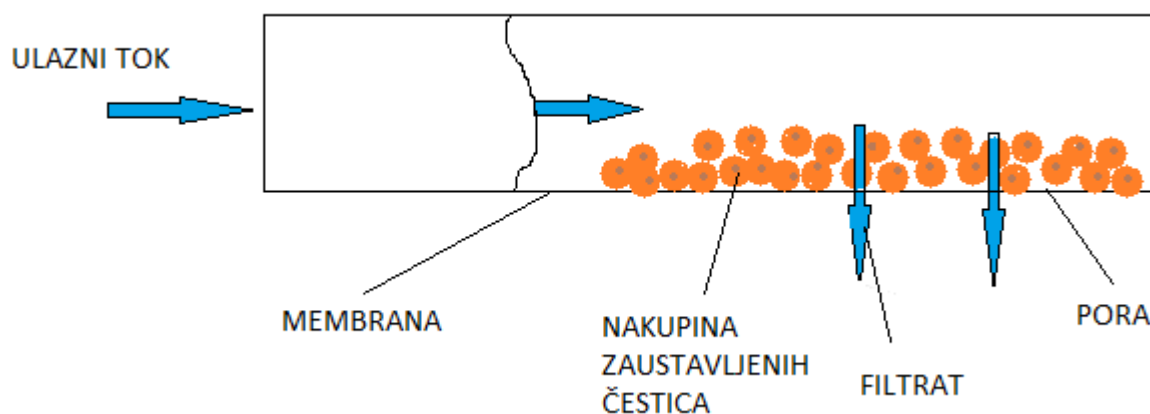
Stupanj iskorištenje ili konverzije sirove vode izražava se prema formuli:

$$Y = \frac{Q_p}{Q} \quad (1)$$

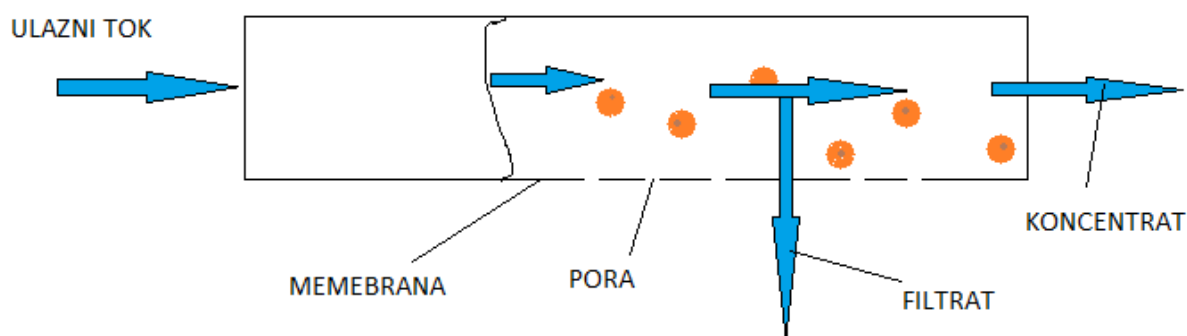
Q_p - protok permeata pročišćene vode; m^3/h ; Q - protok sirove vode; m^3/h . Stupanj konverzije se kreće u rasponu od 30-95%. Povećanjem stupnja konverzije smanjujemo utrošak energije po m^3 permeata jer je time potrebna manja količina vode koju treba tlačiti na radni tlak membranskog sustava. Prelaskom optimalnog stvaranja konverzije dolazi do stvaranja depozita ili čepjenja membrana, što dovodi do smanjenja kvalitete i količine permeata.

2.1. Membranske separacije

Osnovni načini rada membrana su primjene membrane bez formiranja toka koncentrata, što se još naziva i klasična filtracija, te primjena membrane uz formiranje dva toka, koncentrata i filtrata, što se još naziva filtracija uz tangencijalni tok.



Slika 2. Klasična filtracija



Slika 3. Filtracija uz tangencijalni tok

U području separacije kapljevitih faza, tehnički najvažnije operacije, su one koje se odvijaju pod utjecajem gradijenta tlaka, a to su reverzna osmoza i ultrafikacija. Postoji sličnost s tlačnom filtracijom, ali se razlikuje po tome što se ne stvara filtarski kolač, a čestice koje se separiraju ne nakupljaju se u materijalu membrane. Sličnost kao kod filtarskog kolača je ta što se razdvajanjem otopina brzina procesa usporava, ali pod utjecajem koncentracijske polarizacije. S jačanjem tog efekta pada permeabilitet i selektivitet membrane, a ograničavaju se održavanjem primjerene turbulencije sloja kapljevine uz membranu.

Tablica 1. Tehnički važne membranske separacijske operacije [2]

<i>Operacija</i>	<i>Djelujuća sila procesa</i>	<i>Proces u membrani</i>
Ultrafiltracija	tlačni gradijent	viskozni tlak, učinak prosijavanja
Reverzna osmoza		difuzija otapala
Plinska permeacija		difuzija plinova
Dijaliza	koncentracijski gradijent	difuzija otopljene tvari
Elektrodijaliza	električno polje	izmjena iona

Tablica 2.Osnovna svrha procesa [2]

Proces	Transmembranski tlakovi	Veličina pora	Svrha proces
Mikrofiltracija	0,1 bar - 2 bara	> 50 nm	Uklanjanje bakterija, flokuliranih tvari, suspendiranih tvari
Ultrafiltracija	1 bar - 5 bara	2 nm - 50 nm	Uklanjanje koloida, proteina, virusa i bakterija
Nanofiltracija	3,5 bara - 20 bara	< 2 nm	Uklanjanje soli: momovalentnih iona (NaCl) i polivalentnih iona (CaSO ₄), smanjenje sadržaja organskih tvari
Reverzna osmoza	10 bara - 100 bara	< 1 nm	Desalinizacija, uklanjanje svih tvari iz vode (osim plinova)

Nanofiltracija, ultrafiltracija i mikrofiltracija su slične klasičnoj filtraciji prosijavanja tekućine, dok reverzna osmoza radi na načelu difuzije uz porast tlaka.

Prednosti membranske separacije su te da se separacija izvodi kontinuirano, energetski troškovi su manji, lako se kombiniraju s drugim separacijski procesima (hibridni procesi), separacija se izvodi pod blagim uvjetima, membranska svojstva su varijabilna i mogu se podešavati te nema potrebe za aditivima.

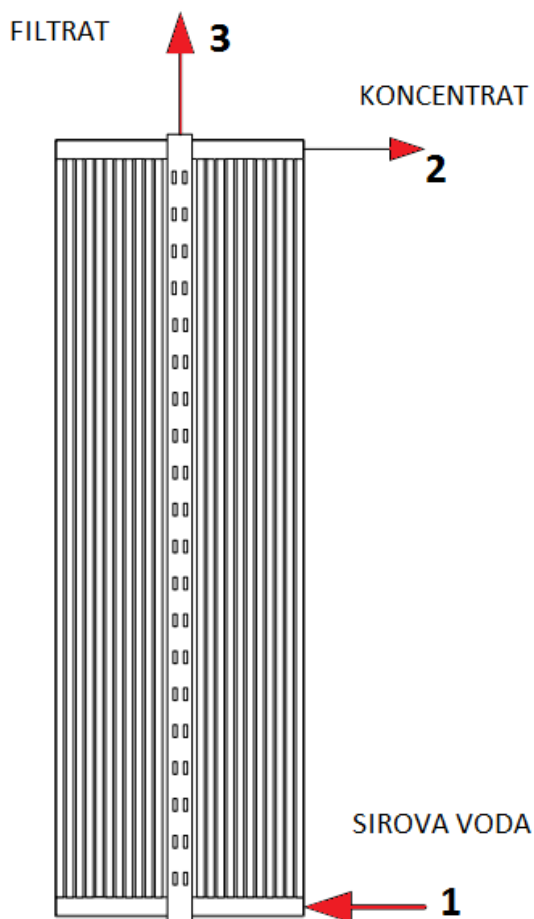
Mane membranskih procesa su te da im je kratak životni vijek, otprilike 7 godina, niska im je selektivnost, dolazi do koncentracijske polarizacije i membranskog blokiranja.

2.1.1. Ultrafikacija

Ultrafikacija se provodi s membranama propusnim za otapalo i za niskomolekularne spojeve, pa se njome mogu razdvajati i otopine smjesa niskomolekularnih i visokomolekularnih spojeva, separiraju se koloidi, proteini, virusi i bakterije.

Permeate koje dobivamo ovim procesom su koncentri niskomolekularnih spojeva i retentante koji su koncentri viskomolekularnih spojeva. Membrana je izrađena od polietersulfona (PES) u obliku cjevčica, veličine 8 milimetara, duljine 1000 milimetara. Ultrafiltracijske membrane imaju asimetričnu strukturu s manjim dimenzijama pora i nižom poroznosti površine te im je hidrodinamički otpor velik. Ultrafiltracijske membrane pripravlja se faznom inverzijom iz polimernih materijala.

Osmotski tlak viskomolekularnih spojeva veći je od osmotskog tlaka niskomolekularnih spojeva i djelujuće sile za provedbu ultrafiltracije otopine manje su od sila koje su potrebena za provedbu reverzne osmoze. Ultrafiltracija se odvija na tlakovima od 0,3 do 1 MPa, pa su ti procesi ekonomičniji s obzirom na utrošak električne energije.



Slika 4. Proces ultrafiltracije [1]

Tehnološki proces obrade vode sastoji se od šest koraka. Prvi korak je filtracija na samoispirajućem situ finoće 150 mikrometra, kako bi se zaštitila membrana od ireverzibilnog začepljenja. Drugi korak je doziranje kiseline kako bi se spustila pH vrijednost. Treći korak je dodavanje koagulanta s ciljem uklanjanja koloidno suspendiranih tvari na membrani. Četvrti korak je doziranje hipoklorita za predoksidaciju. Peti korak je ultrafiltracija na membrani uz redovito protupranje. Zadnji korak je prihvatanje filtra u spremnik.

2.1.2. Mikrofiltracija i piezodijaliza

Mikrofiltracija je membranski proces vrlo sličan ultrafiltraciji, kojom se odvajaju otapalo i niskomolekularni spojevi iz otopina krupnih koloidnih ili mjerljivih mikročestica. Pore mikrofiltracijskih membrana su veličine 0,05 – 10 μm što ovaj proces čini pogodnim za separaciju suspenzija i emulzija.

Volumni fluks kroz mikrofiltracijske membrane opisuje Darcyeva jednadžba:

$$J = a \cdot \Delta P \quad (2)$$

gdje je a - konstanta permeabilnosti, sastavljena od strukturalnih faktora kao što su poroznost i veličina pora, a također je i viskoznost permeabilne tekućine uključena u konstantu. Mikrofiltracijske membrane karakteristične su po velikom padu fluksa uslijed koncentracijske polarizacije i formiranja kolača, pa je nužan nadzor rada membrane.

Membrane koje se najčešće koriste za mikrofiltraciju dobivaju se različitim postupcima kao što su sinteriranjem porozne strukture s mješovitom raspodjelom pora, izvlačenjem, jetkanjem i faznom invazijom. Materijali koji se koriste za izradu membrana su organski i anorganski polimeri. Zbog prisutnog problema apsorpcije vrlo je važno odabrati odgovarajući materijal.

Piezodijaliza je sličnija dijalizi, iako se izvodi pod utjecajem gradijenta tlaka, proces je preferencijalnog prijenosa otopljene tvari kroz membranu. Od dijalize se razlikuje mehanizmom, a zasniva se na svojstvu nekih membrana koje su izgrađene od materijala sasvojstvom amfoternih izmjenjivača iona da pod tlakom postaju permeselektivne za soli.

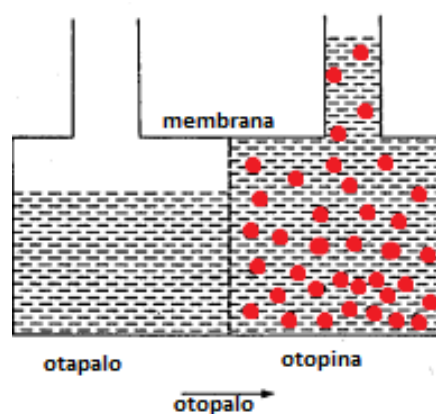
2.1.3. Plinska permeacija

Plinska permeacija zasniva se na različitoj topljivosti plinova u materijalu membrane. Mehanizam difuzije plinova otopljenih u membrani, koja slijede gradijent tlaka, različiti su prema vanjskim uvjetima, vrsti materijala i strukturi membrane. U permeatu se koncentrira topljivi plin, a u koncentratu manje topljivi plin. Topljivost plinova u materijalima membrana je malena, ali je difuzija brza. Zbog toga se, za razliku od permeacije kapljevina, u plinskoj peremaciji ne pojavljuje koncentracijska polarizacija.

3. REVERZNA OSMOZA

3.1. Osmoza

Osmoza je proces difuzije otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu. Takav prolazak otapala javlja se kod otopina različitih koncentracija koje su odijeljene semipermeabilnom membranom, te se nastoji izjednačiti stupanj zasićenosti u obje otopine. Svaka membrana ima svojstvo selektivnog propuštanja otapala i zadržavanja otopljenih tvari, te se to svojstvo naziva polupropusnost membrane. Smjer prodiranja molekula je iz otopine manje koncentracije u otopinu veće koncentracije.



Slika 5. Osmoza [1]

Proces osmoze se odvija do onog trenutka dok se koncentracije s obje strane ne izjednače ili dok hidrostatski tlak ne postane jednak osmotskom tlaku. Broj molekula koje prolaze kroz semipermeabilnu membranu u jednom smjeru mora biti jednak broju molekula koje se vraćaju. Kada se dostigne osmotska ravnoteža razlika tlakova koja se uspostavlja u sustavu naziva se osmotski tlak sustava. Osmotski tlak izračunava se prema izrazu, koji je poznat kao van't Hoffov zakon²:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

²Van't Hoffov zakon - Osmotski tlak otopine jednak je po veličini tlaku što bi ga otopljena tvar imala kada bi se u plinovitom stanju nalazila na danoj temperaturi, u volumenu jednakom volumenu otopine.

Gdje je: π - osmotski tlak [Pa]; c - koncentracija [mol/l]; R - opća plinska konstanta 8,314 [J/K·mol]; T - temperatura otopine [K].

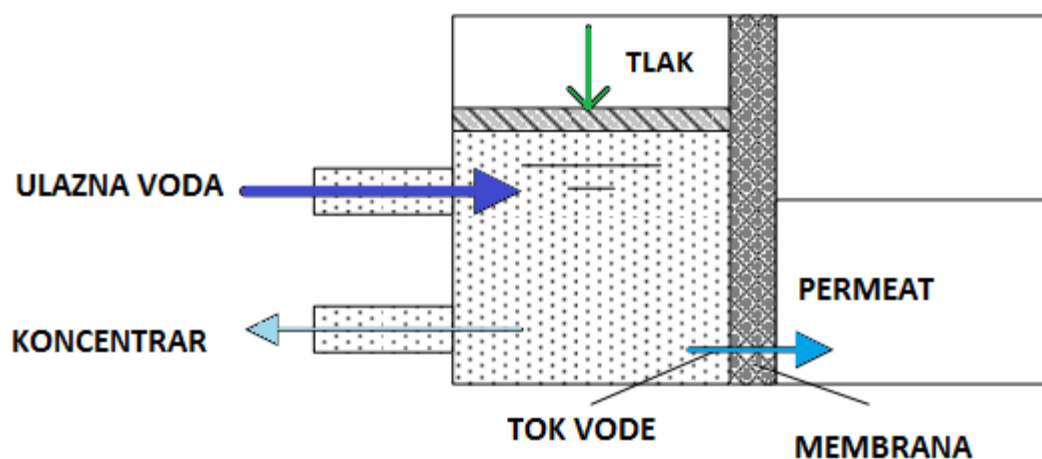
Za otopine vrijede isti zakoni kao i za plinove, te se također primjenjuje opća plinska jednačina:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

Otopine koje imaju jednake osmotske tlakove naziva se izotoničnim otopinama. Povećanjem hidrostatskog tlaka iznad osmotskog tlaka dolazi do pojave koja se naziva reverznom osmozom.

3.2. Sustavi reverzne osmoze

Reverzna osmoza je fizikalni proces obrnut od prirodne osmoze, a koristi se za desalinaciju (morske i bočate vode) ili uklanjanje soli iz vodenih otopina. Vodena otopina se protiskuje kroz polupropusnu membranu pod tlakom, prisiljavajući molekule vode da iz otopine prolaze kroz pore membrane, čija veličina ne dozvoljava prolazak otopljenim tvarima. Permeat koji je prošao kroz membranu sadrži manju količinu otopljenih tvari. Korištenjem membrana visokog radnog učinka, danas je moguće iz vode ukloniti više od 99% svih soli koje se zgušnjavaju na strani slane otopine i odlaze tokom koncentrata.



Slika 6. Shema reverzne osmoze [1]

Radni tlak mora biti veći od osmotskog tlaka duž cijele membrane, a to osigurava visokotlačna crpka. Efektivni tlak procesa jednak je razlici radnog tlaka i osmotskog tlaka:

$$P_{ef} = P - \Pi \quad (5)$$

Gdje je: P- radni tlak, a Π - osmotski tlak. Pri proizvodnji čiste vode iz otopina mora se postići osmotski tlak sustava.

Od svih postupaka membranske filtracije, reverzna osmoza ima najviši postotak separacije. Princip rada procesa je obrnut od osmoze, proces koji nalazimo u prirodi, kada tvari prolaze kroz polupropusnu membranu iz područja manje u područje veće koncentracije potpomognute osmotskim tlakom koji se stvara na stjenkama membrane uslijed razlike koncentracije.

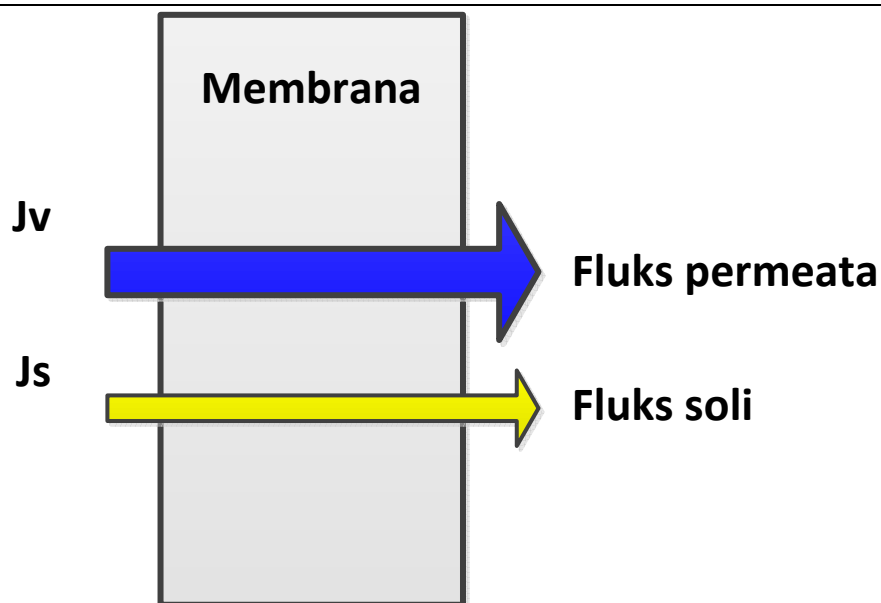
U procesu reverzne osmoze, pod utjecajem vanjskog tlaka kojeg stvaraju pumpe, vodeni medij se tlači obrnuto djelovanju osmotskog tlaka i prolazi kroz polupropusnu membranu. Membrana predstavlja barijeru koja selektivno propušta čestice koje se nalaze u vodenom mediju na temelju njihove razlike u veličini, obliku i kemijskoj strukturi.

Ulazni vodeni medij razdvaja se na dva dijela: *permeat* ili dio koji je prošao kroz membranu i *koncentrat* ili zasićeni dio koji ne prolazi kroz membranu. Membrane koje se koriste u ovom postupku moraju biti jake, otporne na kemikalije i biološku aktivnost, izdržljive, pH i temperaturno tolerantne, fleksibilne i ekonomične.

3.2.1. Tokovi kroz membranu

Membrana dozvoljava tok permeata, a tok soli uglavnom ne dozvoljava te iz tog razloga dolazi do formiranja sloja uz membranu u kojem je koncentracija soli veća u odnosu na onu u neporemećenom fluidu. To povećanje koncentracije naziva se koncentracijska polarizacija.

Odnos koncentracije soli uz membranu i koncentracije soli u neporemećenom fluidu naziva se faktor koncentracijske polarizacije, koji predstavlja stupanj povećanja koncentracije soli uz samu membranu. Koncentracijska polarizacija ima slijedeće posljedice: povećanje osmotskog tlaka što uzrokuje smanjenje raspoložive pogonske sile, smanjenje fluksa permeata kroz membranu, povećanje fluksa soli kroz membranu te povećanje stvaranja peripitata na membranskoj površini.



Slika 7. Tokovi kroz membranu

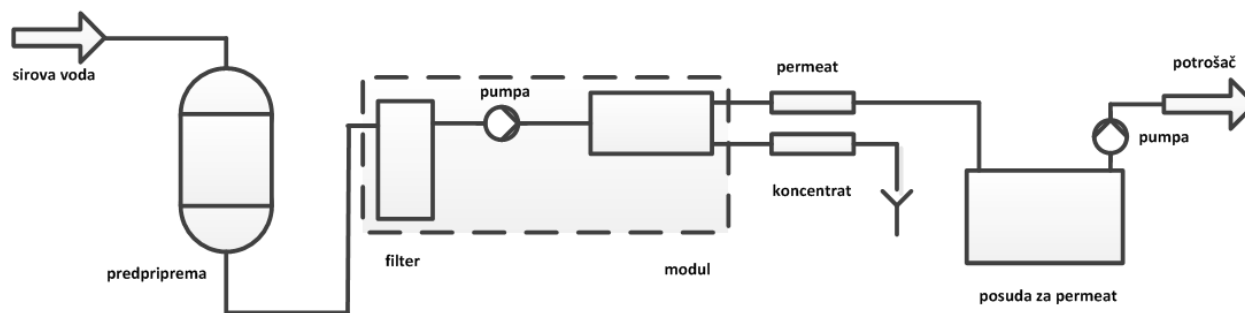
Na membrani može doći do nakupina čestica što dovodi do njenog začepljenja. To se smatra glavnom pogonskom poteškoćom koja uzrokuje povećanje otpora strujanju kroz membranu, što dovodi do smanjenja produktivnosti. Ova pojava je povezana s koncentracijskom polarizacijom te se posebno ulaže u načine sprečavanja začepljenja konstrukcijom uređaja, kvalitetnom predobradom vode i periodičkim čišćenjem membrane.

Predobrada vode, uklanjanje suspendiranih nečistoća, uklanjanje rezidua klora te smanjenje tendencije stvaranja krutih taloga na membrani, nužna je kako bi se osigurao trajan rad membrane reverzne osmoze. Stoga se sustavi reverzne osmoze izvode s predtretmanom koji se izvodi doziranjem sredstva za redukciju klora, bistrenjem vode filtracijom, membranskom filtracijom u dva stupnja te doziranjem sredstva za sprečavanje nastanka kamenca.

3.2.2. Konfiguracija sustava reverzne osmoze (RO)

Sustav reverzne osmoze često se izvodi u dva ili tri stupnja zbog boljeg iskorištenja. U takvim sustavima koncentrat iz prethodnog stupnja predstavlja ulaznu vodu u sljedeći stupanj. Visoki tlak koncentrata se kod velikih sustava može rekuperirati različitim sustavima, čime se smanjuje specifični utrošak energije.

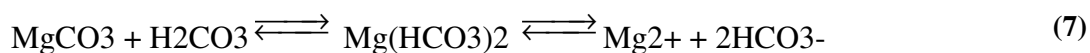
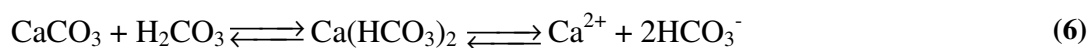
Svaki sustav se sastoji od sljedećih vitalnih dijelova: mehaničkog predfiltera, višestupanjske pumpe visokog tlaka, membrana, membranskih kućišta i CIP sustava za pranje.



Slika 8. Jednostavan shematski prikaz postrojenja reverzne osmoze

4. REMINERALIZACIJA PERMEATA REVERZNOOSMOTSKOG UREĐAJA

Voda koja je prošla kroz reverznoosmotski uređaj je kiselog karaktera, stoga se takva voda mora remineralizirati, voda se neutralizira i otapa se minimalna tražena količina kalcija. Neutralizacija podrazumijeva reakciju stehiometrijskih količina jake kiseline i jake baze u kojoj mogu nestati bazna i kisela svojstva. Voda bogata ugljičnim dioksidom u dodiru s karbonatima dolazi do njegovog otapanja. Radi se uglavnom o kalcijevom i magnezijevom karbonatu (CaCO_3 , MgCO_3), koji se pomoću ugljičnog dioksida otapaju konverzijom iz slabo topive karbonatne CaCO_3 u vrlo karbonatnu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ formu.



Kretanjem reakcije udesno povećava se karbonatna tvrdoća, odnosno alkalitet. Za danu količinu otopljene karbonatne tvrdoće postoji ravnotežna količina slobodnog ugljičnog dioksida pri kojoj nema dodatnog otapanja ili izlučivanja kalcijevog karbonata te se ta količina naziva ravnotežni slobodni ugljični dioksid. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ u vodi se nalazi u disociranoj hidrogenkarbonatnoj formi. U slučaju da dođe do gubitka ugljične kiseline, dobro topivi bikarbonati će kristalizirati u formi CaCO_3 .

Sadržaj ugljičnog dioksida jako je važan za održavanje karbonatne ravnoteže vode i za ravnotežne vode sadržaj ugljičnog dioksida u vodi je ravnotežni slobodni ugljični dioksid. U takvoj vodi se ne primjećuje agresivnost ugljičnog dioksida niti sklonost taloženju. Smanjenjem ugljičnog dioksida iz vode dolazi do taloženja kamenca.

4.1. KALCIJEV KARBONAT CaCO_3

Kalcijev karbonat spada u nemetalnu mineralnu skupinu i veoma je značajan zbog svoje upotrebe. Njegova izuzetna svojstva omogućuju njegovu široku upotrebu: u kiparstvu, kemijskoj industriji građevini, medicini, farmaciji, plastici industriji boja. Kalcijev karbonat najčešće se pojavljuje u tri oblika kao kreda, vapnenac i mramor. Iako su sva tri oblika istog sastava razlikuju se u gustoći, tvrdoći i bjelini.

Zemljina kora sadrži karbonate, kako na površini tako i ispod nje. U principu su prozirni, svijetle boje s izraženom kalavosti³ i topivi su u kiselim otopinama. Kalcijev karbonat je najčešći spoj koji se pojavljuje u sedimentnim stijenama, ne uključujući minerale silicija. Karbonati koji se najčešće pronalaze u prirodi su polimorfni⁴ minerali kalcit i aragonit koji su u određenim uvjetima reverzibilni. Koji će se od ovih oblika formirati ovisi o temperaturi, tlaku nečistoćama i salinitetu. Aragonit se češće pojavljuje u građi skeleta iako je kalcit stabilniji od aragonita jer je u kristalnoj rešetci kalcit okružen sa šest kisikovih atoma dok je aragonit okružen s devet atoma.

Karbonati alkaličnih metala, kalcij i magnezij, pokazuju ograničenu topivost u vodi. Kiseli karbonatni ioni u kiselinama povećavaju topivost. Takva reakcija s CaCO_3 može se pojaviti i sa slabom ugljičnom kiselinom.

Karbonatne minerale dijelimo u dvije glavne skupine:

1) Grupa kalcita koja čini heksagonalni kristalni sustav, a sastoji se od:

- Kalcit CaCO_3
- Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- Magnezit MgCO_3
- Siderit FeCO_3

³Kalavost - svojstvo minerala da usred pucanja, puca pravilno

⁴Polimorfija - ista supstanca u više kristalnih oblika ili modifikacija; CaCO_3 je dimorfan (kalcit i aragonit)

Iako se dolomit, magnetit i siderit rijetko javljaju kao kamenci, njihovi pripadni ioni često se nalaze u kalcitu. Razlike se javljaju u malim varijacijama u dimenzijama i kutovima njihovih jediničnih stanica. Struktura jedinične ćelije predstavlja velike varijacije u tvrdoći gustoći i uniformnosti.

Karbonatni kamenac ima jedinstvenu jediničnu ćeliju koja je prilično promjenjiva i kreće se od laganog do kameno tvrdog, gidtog kristala niske poroznosti, gledano u mikroskopskom mjerilu.

2) Sustav grupe aragonita koja kristalizira u ortorombnu strukturu i uključuje:

- Aragonit CaCO_3
- Stroncijanit SrCO_3
- Viterit BaCO_3

Kalcit se formira na nižoj temperaturi nego aragonit i zajedno se često javljaju kao smjese prirodnog i sintetičkog kalcijevog karbonata.

Svi karbonatni minerali otapaju se u kiselini otpuštajući ugljikov dioksid sa šištajućim efektom poznatim kao vrenje. Ne reagiraju svi kalcijevi karbonati istom energijom, neke je potrebno samljeti u prašak, a ponekad je potrebno i zagrijavanje kiseline.

4.1.1. Postanak kalcijevog karbonata

Sedimentne stijene nastaju u dvije faze, odlaganjem u slojevima rastresenog materijala i faza dijageneze-konsolidacija u stijenu pritiskom ili cementacijom. Kalcijev karbonat se odlaže kemijskim odlaganjem, biokemijskim procesima ili organskom sedimentacijom. Kemijsko odlaganje se odvija u slatkoj vodenoj sredini, dok se biokemijski proces i organska sedimentacija odvijaju u slanoj sredini. Stijene su načinjene od biološkog porijekla i uglavnom se radi o anorganskom ostatku koji se taloži na dno mora i učvršćuje s vremenom. Kristali koji nastaju ovise o tipu organizama i temperaturi morske vode. Tako topla voda potiče stvaranje aragonita i kalcita koji sadrže 4 i 15 % magnezijevog karbonata.

4.2. Kalcij

Kalcij se svrstava u lake metale, srebrnkastog je oblika i gustoće $1,55 \text{ t/m}^3$. Mekan je, topljiv na 842°C i isparava na 1484°C . Zagrijavanjem na zraku izgara u kalcijev oksid. U dodiru s vodom pod utjecajem temperature burno reagira te se stvara vodik i otopljeni kalcijev hidroksid. Spada među sedam najrasprostranjenijih elemenata na Zemlji te se pojavljuje u preko 700 minerala.

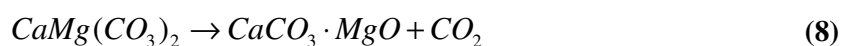
4.3. Semidol – dolomitni filtracijski materijal

Semidol (slika), polupečeni dolomit, koji smo koristili kao neutralizacijski materijal koristi se za filteriranje i obradu pitke vode, a odobren je u skladu s EN 1017 (DIN 19621). Dobiva se kalcinacijom čistog dolomita na temperaturi od oko 850°C .

Tablica 3. Fizičke osobine semidola [3]

Gustoća	3,33 g/ml
pH vrijednost	11
Topljivost u vodi	0,38%

Prolaskom kroz semidol smanjuje se kiselost vode i povećava se njezina tvrdoća, a koristi se kao nositelj reagensa u odsumporavanju otpadnih plinova. U tablici 2. Prikazani su udjeli pojedinih kemijskih spojeva koje sadrži semidol. Jednadžbom je opisan proces polukalcinacije dolomita:



Tablica 4. Kemijska analiza semidolaError! Reference source not found.

Kemijski spoj	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
%	38,4	27,8	0,05	0,03	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01



Slika 9.Semidol [4]

4.4. Kalcit

Kalcit je kristalna modifikacija kalcijevog karbonata u prirodi, osnovna ćelija kristalne rešetke je romboedarska prizma. Sve plohe su oblika romba, jednake širine i duljine i zatvaraju jednaki međusobni kut od 105° odnosno 75°. U kombinaciji s fluoritom, kvarcom i baritom tvori stijene mnogih mineralnih žila.

Tablica 5. Fizičke osobine kalcita [5]

Gustoća	2,71 t/m ³
pH vrijednost	9
Tvrdoća (Mohs)	3

Kalcit je po sastavu kalcijev karbonat te se koristi za neutralizaciju vode s niskom pH vrijednošću. Kisela voda polako otapa kalcijev karbonat pri čemu raste pH vrijednost i podiže se tvrdoća vode. Kalcit je obično žute smeđe boje. Čisti kalcit je bezbojan i u prirodi se rijetko

susreće. Različita obojenja kalcita su posljedica zamjene iona kalcita drugim metalnim ionima (željezo, cink, kobalt).

Tablica 6. Kemijska analiza kalcita[5]

<i>Kemijski spoj</i>	CaCO₃	MgO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃
%	>0,97	<0,01	<0,0012	<0,001	<0,0002



Slika10. Kalcit [5]

5. OPIS ZADATKA

Zadatak se sastoji od ispitivanja vode nakon reverzne osmoze te dimenzioniranje sustava za remineralizaciju permeata s ciljem neutralizacije i otapanja minimalno traženog sadržaja kalcija. U okviru ovog rada napravljena su ispitivanja u Laboratoriju za vodu gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Tokom ispitivanja mjerile su se sljedeće vrijednosti: „p“ i „m“ alkalitet, pH vrijednost, ukupna i kalcijeva tvrdoća, anorganski ugljik i električna vodljivost vode. Sva ispitivanja izvodila su se u triplikatu za dva različita načina protjecanja.

5.1. Mjerna aparatura

- Peristaltička pumpa
- Konduktometar-Knick
- pH metar-Knick
- Menzura
- Tikvice
- Dvije boce za permeat
- Neutralizacijski materijal
- Demi voda
- TOC uređaj – ASI-V Shimadzu

5.2. Mjerna kemikalija

- Amonijak NH_3 , otopina min. 25%- Kemika
- Pufer otopine: pH 4,00 (citrati/kloridna kiselina), pH 7,00 (fosfat)- Kemika
- Methylorange (pH 3,1 - 4,4)- Kemijsko-tehnički laboratorij Zagreb
- Natrij-hidroksid NaOH , volumetrijska otopina Kemik
- Kompleksin tablete- Kemika
- Kloridna kiselina HCl -Kemika
- Kompleksal M/56 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times \text{H}_2\text{O}$ - Kemika

5.3. Neutralizacijski materijal

Preparati za neutralizaciju su u granulama te su prije punjenja u kolone isprani vodom, kako bi iz njih uklonili sitne čestice prašene kako ne bi došlo do začepljenja materijala, nakon toga preparati se ispiru demineraliziranom vodom, te su ostavljeni na sušenje u sušionik. Nakon sušanja, a prije stavljanja u kolone, preparat je izvagan.

Odvaga nakon sušenja semidola: $m_s = 65,499 \text{ g}$

Odvaga nakon sušenja kalcita: $m_k = 73,374 \text{ g}$

5.4. Mjerenje

5.4.1. Električna vodljivost

Mjera za količinu napunjenih čestica ili iona u vodi naziva se električna vodljivost koju određuje koncentracija rastopljenih soli u vodi. Porastom temperature vode za 1°C vodljivost poraste za 2%. Stoga se vodljivost općenito odnosi na utvrđenu temperaturu.

Električna vodljivost vode najviše ovisi o sadržaju iona koji se nalaze u vodi, odnosno o količini minerala koji su otopljeni u vodi. Električna vodljivost vode varira od $0,04 \mu\text{S/cm}$ za demineraliziranu vodu, do $200 - 400 \mu\text{S/cm}$ kod vode za piće, sve do $1000 - 3000 \mu\text{S/cm}$ kod morske vode.



Slika 11. Konduktometar

Mjerna jedinica električne vodljivosti je mikrosiemens ($\mu\text{S}/\text{cm}$) ili milisiemens (mS/cm) po centimetru.

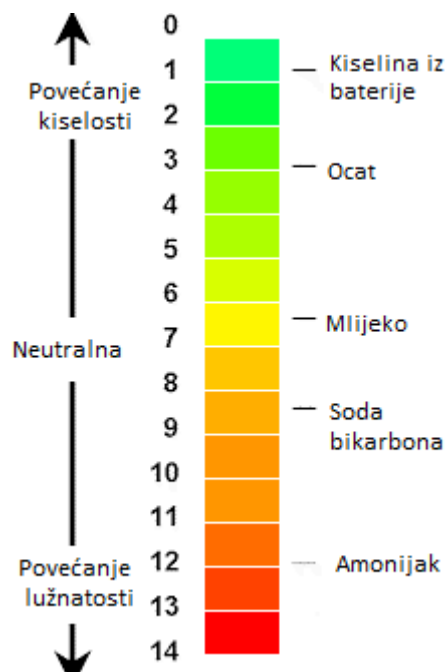
Instrument za mjerenje vodljivosti naziva se konduktometar, kako je prikazano na slici. Vodljivost je mjerena u intervalima, ovisno o brzini strujanja. Pri višim brzinama broj mjerenja električne vodljivosti bio je manji, dok je pri nižim brzinama broj mjerenja bio veći. U istoj minuti iz obje kolone uzimao se uzorak iz kojeg se mjerila električna vodljivost. Od dobivenih rezultata iz svake pojedine minute uzeta je srednja vrijednost, a zatim su se usporedile vodljivosti dviju kolona, te se vidi koja kolona ima veću vodljivost.

5.4.2. pH vrijednost

pH vrijednost je koncentracija pozitivnih vodikovih iona u nekoj otopini. Ovisno o koncentraciji vodikovih iona mijenja se pH vrijednost te razlikujemo:

- Kiselost (višak H^+ iona)
- Lužnatost (manjak H^+ iona)

Za očitavanje vrijednosti pH koristi se skala u rasponu vrijednosti od 0 do 14. Neutralnom vrijednošću se smatra kada pH iznosi 7, jer tada tvar nije niti lužnata, niti kisela. Raspon od 0 do 7 odgovara kiselom karakteru mjerene tvari, dok raspon od 7 do 14 odgovara lužnatom karakteru određene tvari. Raspodjela na skali je eksponencijalna, pa je tako neka tvar s pH vrijednošću 4 deset puta kiselija od tvari s pH vrijednost 5. Obična voda na $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mora reagirati neutralno do slabo alkalno, ima pH vrijednost 7-7,4, to je vrijednost koji očekujemo od pitke vode. Kisele vode nagrizaју cijevi, dok alkalne stvaraju talog.



Slika 12.pH skala [7]

Mjerenja pH vrijednosti moguće je provesti na više načina: pH- metrom, tekućim indikatorom i indikator papirima. Najtočniju vrijednost pokazuje pH-metar. Opremu koja se koristila za mjerenje pH vrijednosti je pH-metar, magnetska mješalica, magnetič, staničevina, držač sonde, boca ispiralica. pH metar je prije upotrebe potrebno kalibrirati kako bi mjerenja bila što točnija, a to činimo koristeći dva pufera, jedne pH vrijednosti 4,0 i druge pH vrijednosti 7,0.

Uzorak koji je uzet na ulazu mjernog sustava, a koji još nije remineraliziran, sadrži ugljični dioksid koji je vrlo važan u ovom uzorku. Stoga prilikom mjerenja pH vrijednosti trebalo je omogućiti takvo mjerenje da ugljični dioksid ne izađe iz uzorka. Ovaj problem smo riješili tako što smo tikvicu zatvorili s gornje strane i time onemogućili izlazak ugljičnog dioksida.

Prije mjerenja pH vrijednosti uzorka, elektrodu treba pažljivo isprati destiliranom vodom, a zatim uzorkom. Uzorak koji je prošao remineralizaciju stavimo u 30 mL tikvicu te u nju stavimo magnetič, zatim pH-metrom mjerimo određeno vrijeme kako bi se vrijednost ustalila. Između mjerenja elektrode treba držati u destiliranoj vodi. Rezultati mjerenja nam olakšavaju daljnja mjerenja „p“ -alkalitetu ili „-p“ -alkalitetu, jer po vrijednosti pH možemo zaključiti da li je potrebno uzorak titrirati kiselinom u svrhu snižavanja pH vrijednosti ili lužinom u svrhu povećanja pH vrijednosti.



Slika 13.pH metar

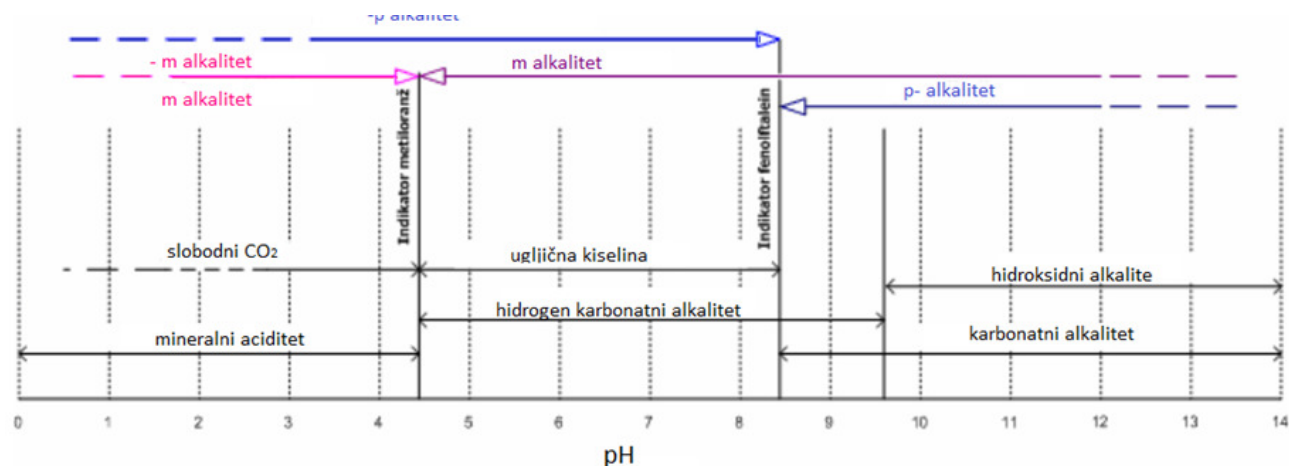
5.4.3. Alkalitet vode

Mjera kapaciteta vode za neutralizaciju jakih kiselina naziva se alkalitet vode. U prirodnim vodama odnosi se na baze HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- , te na vrste koje mogu biti prisutne u nižim koncentracijama poput silikata, amonijaka i fosfata. Što je alkalitet vode veći, to je veći kapacitet vode za neutralizacijom kiseline. Alkalitet vode mjerimo utroškom standardne otopine kiseline do završene točke titracije. Razlikujemo završne točke titracije prema pH vrijednosti, a to su „m“ i „p“ alkalitet:

- „m“ – alkalitet označava indikator metiloranž, a promjena boje indikatora se odvija pri pH vrijednosti 4,2 – 4,4
- „p“ – alkalitet označava indikator fenolftalein, a promjena boje indikatora se odvija kod pH vrijednosti 8,2 – 8,4

Alkalitet vode [Alk] je definiran prema sljedećoj jednažbi, a izražena je u mol/l:

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (9)$$



Slika 14. Alkaliteti i karbonatne vrste u vodi [1]

Kada se za uzorak određuju oba alkaliteta, uvijek se prvo određuje „p“ – alkalitet, a zatim se nastavlja do završne točke indikatora Methylorange⁵. Vrijednost „m“ – alkaliteta ukupni je utrošak standardne kiseline poznatog normaliteta od početka titracije.

Tablica 7. Udjeli hidrogenkarbonata, karbonata i hidroksida u alkalitetu vode u ovisnosti o p i m titraciji [1]

Rezultat titracije	Hidrogenkarbonati	Alkalitet karbonati	Hidroksidi
$p = 0$	m	0	0
$2p < m$	$m - 2p$	2p	0
$2p = m$	0	2p	0
$2p > m$	0	$2(m - p)$	$2p - m$
$p = m$	0	0	m

⁵Methylorange - pH indikator koji spušta pH vrijednost na 4,3

5.4.3.1. „p“-alkalitet

„p“- alkalitet određuje se titracijom 100 ml vode s 0,1 NHCl uz indikator fenolftalein (eng. phenolphthalein), a izražava se utroškom 0,1 NHCl u ml. Kada se ispitivanom uzorku dodaje „p“- indikator, a voda ostaje bezbojna, ona sadrži bikarbonate što znači da je voda kisela te se mora dodati lužina. Dodavanjem lužine dolazi do promjene vode u ljubičastu boju, kako prikazuje slika. Utrošeni mililitri lužine predstavljaju „p“- alkalitet. Ako dodavanjem „p“- indikatora boja vode postane crvena, voda je lužnata ($\text{pH} > 8,2$), tada se dodaje 0,1 NHCl do promjene boje vode u bezbojnu. Utrošeni mililitri kloridne kiseline predstavljaju „p“- alkalitet, koji se mjeri u mval/l.



Slika 15. Promjena boje kod određivanja „p“- alkaliteta

5.4.3.2. „m“- alkalitet

„m“- alkalitet se određuje titracijom 100 mL remineraliziranog permeata u koji dodajemo 0,1 NHCl uz m-indikatora Methylorange (eng. methylorange), a izražava se ukupnim utroškom 0,1 NHCl u mL. Uzorku remineraliziranog permeata dodaje se „m“- indikator, promjena boje permeata govori nam radi li se o „m“-alkalitetu ili „-m“-alkalitetu. Uzorak zatim titriramo s NHCl, kako bi spustili pH vrijednost. U slučaju da moramo mjeriti „-m“-alkalitet, permeat titriramo s NaOH. Kod remineraliziranog permeata mjerili smo „m“-alkalitet jer je uzorku

trebala sniziti pH vrijednost, stoga smo uzorak koji je bio žute boje titrirali s NHCl otopinom, te je uzorak promijenio boju u narandžastu. Utrošeni mililitri HCl daju vrijednost „m“-alkaliteta.



Slika 16. Promjena boje mjerenjem „m“-alkaliteta

5.4.4. Tvrdoća vode

Tvrdoća vode je svojstvo vode koje se zasniva na sadržaju minerala u vodi. Razlikujemo ukupnu tvrdoću, karbonatnu, ostatnu, kalcijevu i magnezijevu tvrdoću.

Tablica 8. Tvrdoća vode [1]

<u>KARBONATNA</u> (KT)	<u>OSTATANA</u> (OT)	<u>KALCIJEVA</u> (Cat)	<u>MAGNEZIJEVA</u> (MgT)
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	CaSO_4	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	MgSO_4	CaSO_4	MgSO_4
	CaCl_2	CaCl_2	MgCl_2
	MgCl_2		

Ukupna tvrdoća izražava se u stupnjevima (njemačkim, francuskim, engleskim). Kod nas je najzastupljeniji stupanj njemački (°nj) koji se definira kao tvrdoća koja u jednoj litri ima otopljeno 10 mg CaO. Tvrdoća se također može iskazivati u mmol/l.

Odnosi među jedinicama:

- 1 mmol/l 56 mg CaO/l
- 1 mval/l 28 mg CaO/l
- 1 °nj 10 mg CaO/l
- 1 °f 10 mg CaO/l = 5,6 mg CaO/l
- 1 ppm CaCO₃ 1 mg CaCO₃/l = 0,56 mg CaO/l

$$1 \text{ mval/l} \equiv 2,8 \text{ °nj} \equiv 5 \text{ °f} \equiv 50 \text{ ppm CaCO}_3 \quad (20)$$

$$1 \text{ °nj} = 1/2,8 \text{ mval/l} = E_t/2,8 \text{ mg/l} \quad (31)$$

Ukupna tvrdoća se definira kao suma kalcijevih i magnezijevih soli, a natrijeve soli su isključene. Karbonatna tvrdoća nastaje otapanjem kalcijevih i magnezijevih karbonata uz ugljičnu kiselinu, te se odnosi na isključivo na kalcijeve i magnezijeve karbonate kao dio ukupne tvrdoće. Određivanjem karbonata provodi se mjerenjem alkaliteta.

Ako izmjerena vrijednost ukupne tvrdoće premašuje iznos „m“ - alkaliteta tada je karbonatna tvrdoća jednaka „m“ - alkalitetu. Ako je vrijednost „m“ - alkaliteta viša od vrijednosti ukupne tvrdoće, onda je karbonatna tvrdoća jednaka ukupnoj tvrdoći.

Prolaskom permeata nakon reverzne osmoze kroz dvije kolone, kalcit i semidol, izvršili smo remineralizaciju. U menzuri smo izmjerili 100 ml remineraliziranog permeata te smo u njega dodali jednu tabletu Kompleksin M/56 i 2 ml otopine 10% amonijaka. Laganim miješanjem otopili smo tabletu te dobili crvenkastu otopinu u koju smo zatim titrirali kompleksal otopinom, gdje je 1 mL odgovara 10 mg CaO/l ili 1 °nj pri upotrebi 100 mL uzorka. Zatim očitamo na skali vrijednost ukupne tvrdoće koja se nalazi u stupnjevima njemačkim [°nj]. Nakon toga istu stvar ponovimo za drugu kolonu te usporedimo dobivene vrijednosti.



Slika 17. Promjena boje mjerenjem ukupne tvrdoće

5.4.5. Anorganski ugljik (eng. *Inorganic Carbon, IC*)

Uređaj u kojem se mjeri anorganski ugljik naziva se TOC (eng. Total Organic Carbon) i nalazi se na slici. Anorganski ugljik predstavlja CO_3^{2-} , HCO_3^- i H_2CO_3 .



Slika 18. TOC uređaj ASI-V Shimadzu

5.4.6. Langelierov indeks zasićenja (LSI)

Indikator taloženja ili otapanja CaCO_3 je indeks zasićenja (stabilnosti) vode, a naziva se Langelierov indeks stabilnosti. Da bi se odredila stabilnost vode mora se odrediti nekoliko kvalitativnih karakteristika vode. Minimalni zahtjevi koji se traže su pH vrijednost, temperatura, električna vodljivost, ukupni alkalitet vode i koncentracija kalcija. Ionska jakost vode također se mora izračunati iz izmjerene vodljivosti ili iz ukupne količine otopljenih soli. Postoje tri slučaja:

- Tendencija vode da se taloži CaCO_3 (prezasićena)
- Tendencija vode da se otopi CaCO_3 (nezasićena)
- Tendencija vode da bude u ravnoteži s CaCO_3

Stabilnost vode računa se pomoću izraza:

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (42)$$

Gdje je pH- izmjerena vrijednost uzorka, a pH_s izračunata vrijednost pH kod kojeg bi voda danog sustava bila u ravnoteži. Vrijednost pH_s se računa na temelju sadržaja Ca^{2+} i HCO_3^- , ukupnog mineralnog sadržaja i temperature, pomoću izraza:

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (53)$$

$$A = (\log (\text{TDS}) - 1) / 10 \quad (64)$$

$$B = -13,12 \times \log (\theta(^{\circ}\text{C}) + 273) + 34,55 \quad (75)$$

$$C = \log (\gamma(\text{Ca}) [\text{mg CaCO}_3/\text{l}]) - 0,4 \quad (16)$$

$$D = \log („m“ -\text{alkalitet} [\text{mg CaCO}_3/\text{l}]) \quad (87)$$

$$\text{TDS- ukupna otopljena sol} = (\chi [\mu\text{S}/\text{cm}] \cdot 0,4183) [\text{mg}/\text{l}] \quad (98)$$

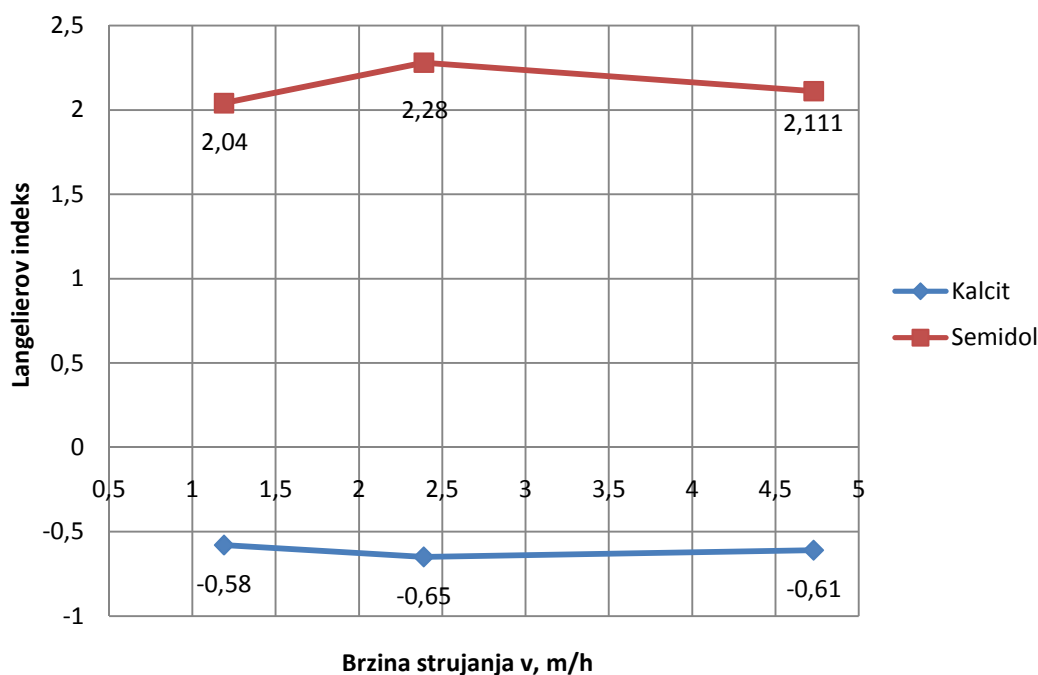
Vrijednosti LSI iznad 0 upućuju na taloženje kamenca u vodi, a negativne vrijednosti na tendenciju otapanja kamenca i potencijalnu koroziju te je za obje ove krajnosti potrebno vodu posebno tretirati. Vrijednosti LSI od -0,25 do 0,25 karakteriziraju stabilnu vodu. Što je veća razlika između izmjerenog pH i izračunatog pH_s to je nestabilnost veća, a vrijednosti se kreću prema agresivnim područjima, bilo kiselim, bilo lužnatim.

Na temelju gore navedenih formula pomoću izmjerenih vrijednosti permeata nakon reverzne osmoze, na ulazu u neutralizator izračunali smo stabilnost permeata. Permeat na ulazu negativne je vrijednosti, što znači da je voda nezasićena i da ima tendenciju da se otapa CaCO_3 .

Tablica 9. Langelierov indeks za vodu na ulazu

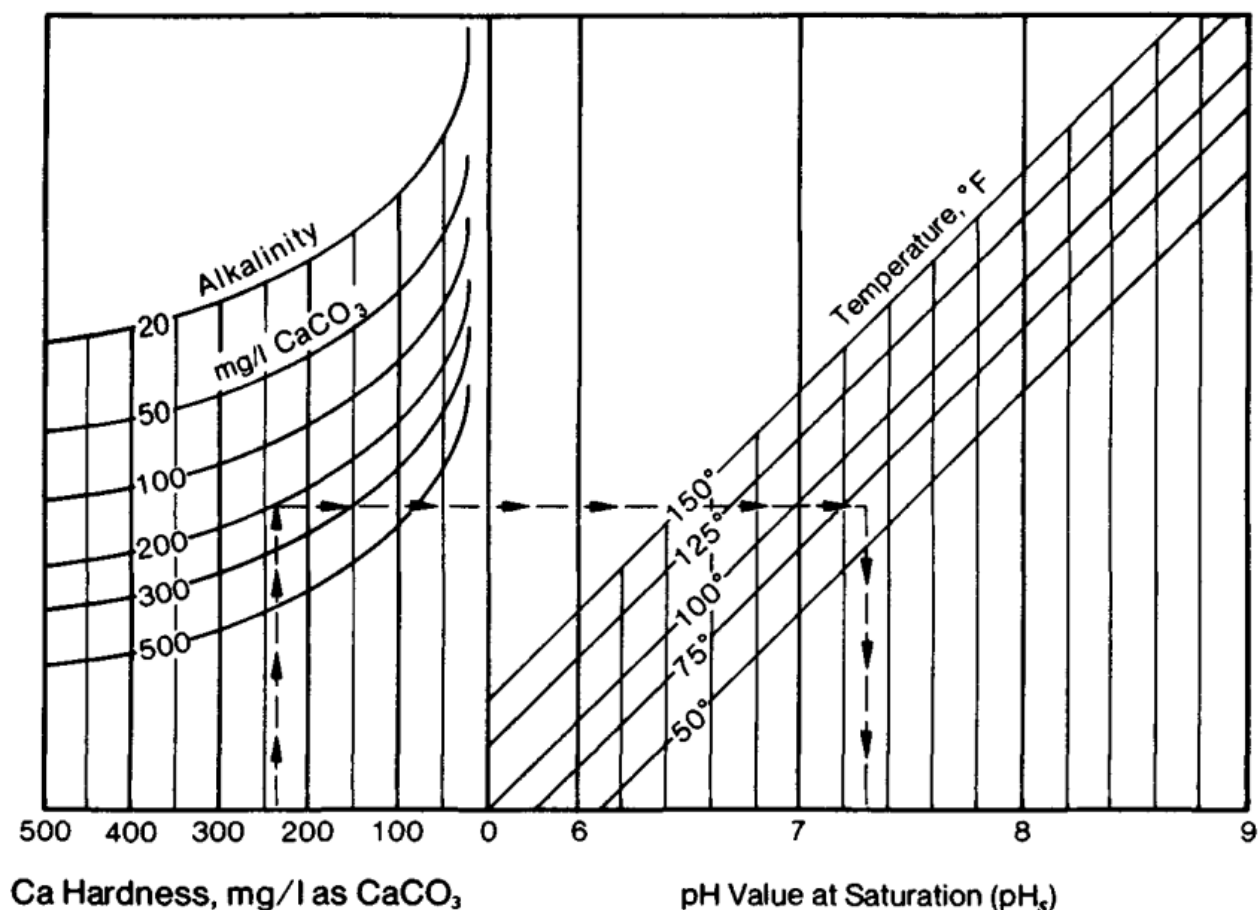
pH	"m" alkalitet [mg/l]	Ukupna tvrdoća [mg/l]	Vodljivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	pHs	LSI
6,7	40	17,85	79,00	24,5	8,99	-2,29

Dijagram 1. prikazuje dobivene rezultate Langelierovog indeksa za svaku brzinu. Dobivene rezultate smo dobili tako što smo rezultate dobivene mjerenjem neutraliziranog permeata uvrstili jednadžbe (12) – (18). Prolaskom permeata kroz kalcit neutraliziranu vodu smo približili vrijednostima stabilne vode, dok smo semidolom ušli u područje lužnate nestabilnosti.



Dijagram 1. Langelierov indeks dobiven pomoću formula

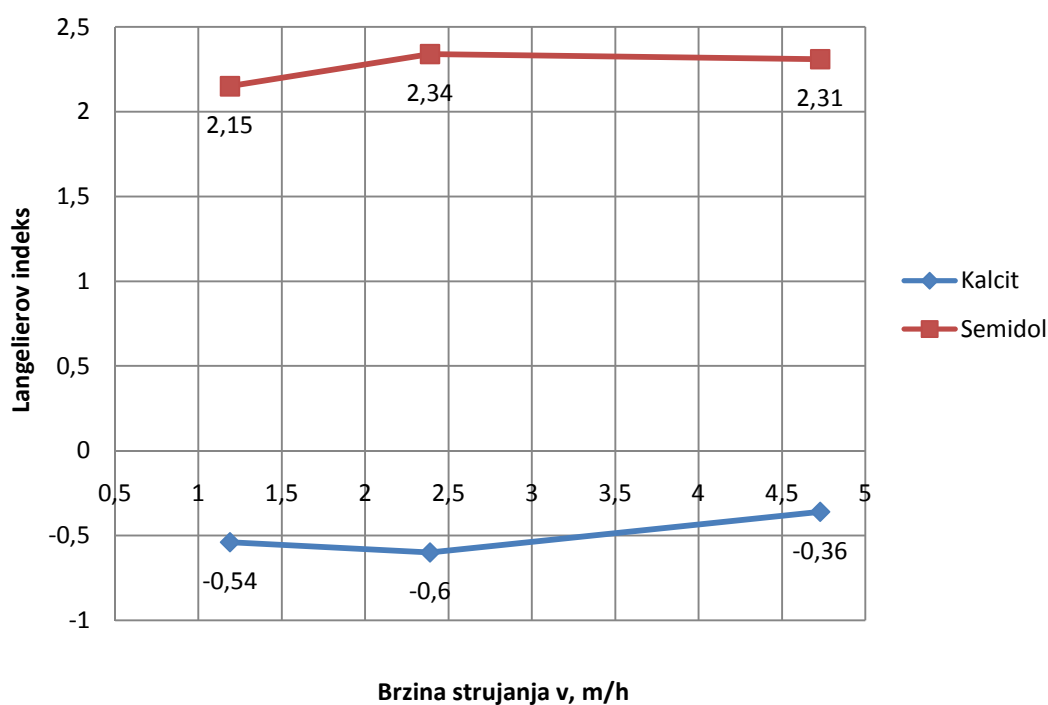
Langelierovog indeks također možemo izračunati pomoću grafa prikazanog na slici 19. Pomoću veličina koje smo dobili mjerenjima te pomoću ovog grafa očitamo pH_s . Langelierov indeks izračunamo na isti način kao u jednadžbi (12), oduzimanjem pH vrijednosti dobivene mjerenjem i očitane pH_s vrijednosti iz grafa.



Slika 19. Određivanje pH_s pomoću ukupne tvrdoće, alkaliteta i temperature[8]

Stabilnost permeata na ulazu u neutralizator izračunali smo jednadžbom (12) nakon što smo očitali vrijednosti iz slike 19. Langelierov indeks $LSI = -2,2$ što odgovara vrijednosti dobivenoj analitičkim putem.

Stabilnost vode nakon neutralizacije također smo izračunali jednadžbom (12) očitavši vrijednosti pH_s te došli do zaključka da su oba načina vrlo slična. Dobivene vrijednosti prikazali smo u dijagramu 2.



Dijagram 2. Langelierov indeks dobiven pomoću grafa

Usporedbom dijagrama 1. i 2. možemo zaključiti da su rezultati slični, uz malo razliku zbog moguće greške u prilikom očitavanja vrijednosti iz grafa te možemo pretpostaviti da su vrijednosti dobivene pomoću formula (14) – (18) točnije. Također iz oba dijagrama možemo zaključiti da vrijednosti kalcita imaju negativan Langelierov indeks, izvan raspona stabilne vode što ukazuje na topljenje kamenca u vodi i time na korozivnost, dok kod semidola Langelierov indeks je pozitivan, ali također izvan područja stabilne vode. Iako i kalcit i semidol svojim vrijednostima Langelierova indeksa ne spadaju u stabilnu vodu, njihove vrijednosti nisu ekstremne te ne teže u područja kisele ili lužnate agresivnosti.

6. OBRADA REZULTATA

Ispitivanja su se provodila pomoću dviju kolona, ispunjene kalcitom i semidolom u granuliranoj formi, koje služe kao neutralizacijski materijal. Permeat se nalazi u plastičnim vrećicama koje su zatvorene kako bi spriječili kontakt permeata sa zrakom te se preko peristaltičke pumpe dovodi na kolone. Brzina strujanja permeata kroz neutralizacijski materijal u kolonama regulirana je pomoću peristaltičke pumpe mijenjanjem brzine okretaja: 99,50 i 25 o/min.

Za mjerenja su korištene dvije kolone unutarnje površine 3,14 cm² i volumena 56,52 m³, a brzine strujanja iznose: $v_1=4,73$ m/h (99 o/min), $v_2=2,39$ m/h (50 o/min) i $v_3=1,19$ m/h (25 o/min). Tijekom mjerenja nailazili smo na problem s kolonom u kojoj se nalazio kalcit jer je dolazilo do začepljenja kolone.

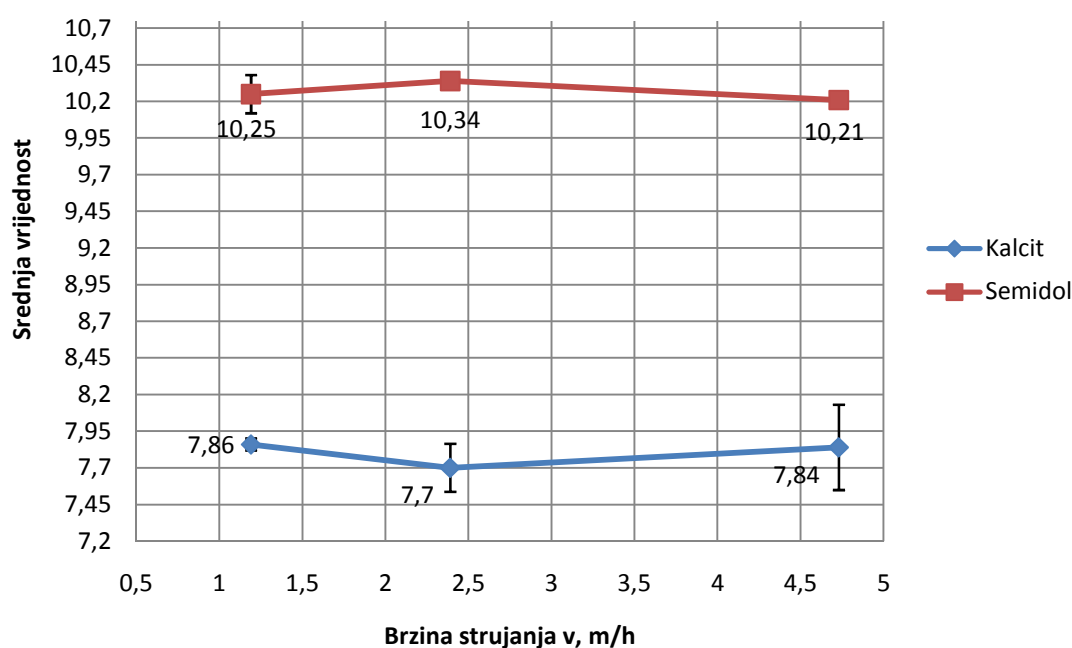
Prije mjerenja ispitivale su se pH vrijednost „m“ i „-p“ alkalitet te električna vodljivost permeata čije su vrijednosti pokazane u tablici.

Tablica 10. Vrijednost kiselog permeata

pH	"m" alkalitet	"-p" alkalitet	Ukupna tvrdoća	vodljivost [μS/cm]	Anorganski ugljik
6,7	0,8	0,55	1,00	79,00	9,62

6.1. pH vrijednost

Mjerenja su se izvodila u triplicatu te se za svaki uzorak ispitivala pH vrijednost. Dijagram 1. prikazuje srednje pH vrijednosti te odstupanje od istih. Odstupanja predstavljaju standardnu devijaciju koja je izračunata u Excelu i označena vertikalnom linijom u dijagramu. Srednja vrijednost se određivala zbog većeg broja mjerenja čiji rezultati su se razlikovali, a na to su utjecali neutralizator i brzine strujanja.

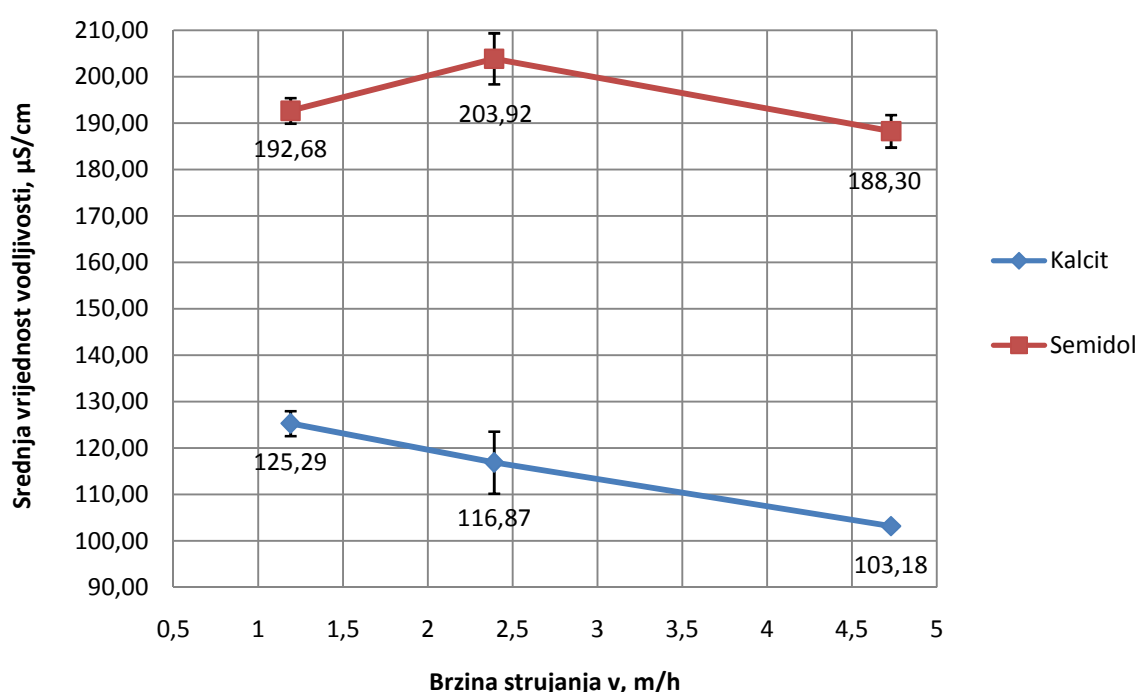


Dijagram 1. pH vrijednost neutraliziranog permeata

Iz dijagrama se može zaključiti da semidol povećava pH vrijednost puno više nego kalcit. Vrijednost semidola teži lužnatim vrijednostima te u ovom slučaju kalcit daje povoljnije rezultate.

6.2. Električna vodljivost

Električna vodljivost se mjerila u pravilnim vremenskim razmacima kako bi se kvalitativno moglo prikazati utjecaj pojedinog neutralizatora i brzine strujanja na vodljivost. Pri višim brzinama razmaci u mjerenju su bili manji, a kod manjih brzina veći. Električnu vodljivost smo mjerili konduktometrom. Srednje vrijednosti električne vodljivosti prikazane su u dijagramu 2.

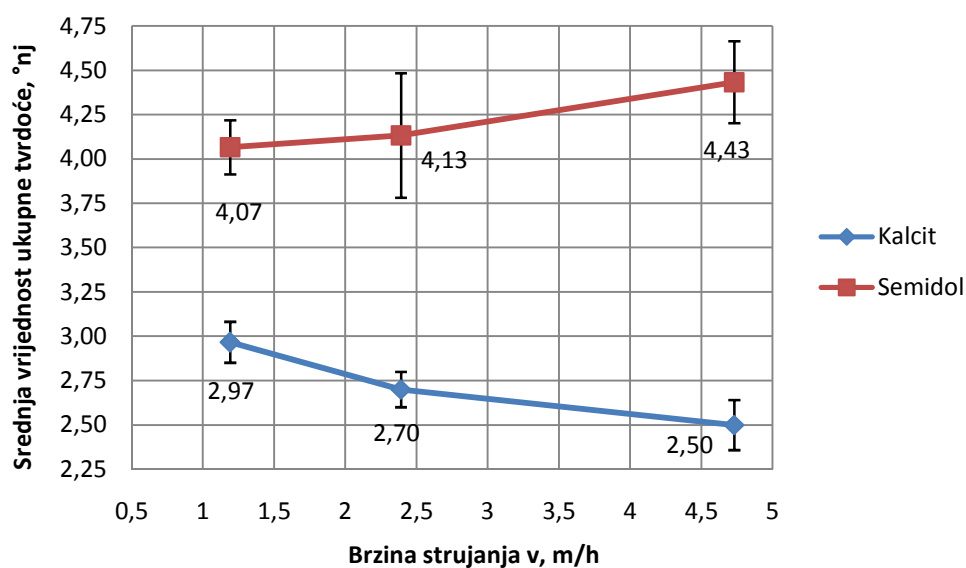


Dijagram 2. Vrijednosti električne vodljivosti neutraliziranog permeata

Na dijagramu 2. ordinata prikazuje srednje vrijednosti električne vodljivosti, a apscisa brzine strujanja. Također se može vidjeti kako semidol ima veću vrijednost električne vodljivosti od kalcita. Dok kod kalcita povećanjem brzine električna vodljivost se smanjuje, kod semidola imamo povećanjem brzine prvo rast, a zatim pri najvećoj brzini ponovni pad.

6.3. Ukupna tvrdoća (UT)

Srednje vrijednosti ukupne tvrdoće triplikata i njihove standardne devijacije prikazane su na dijagramu 3.



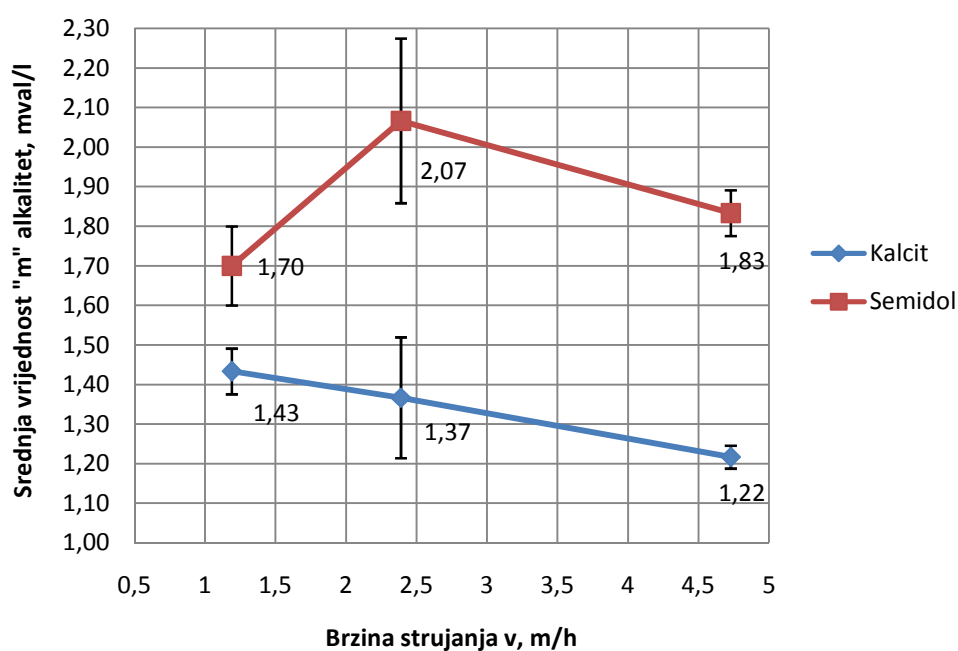
Dijagram 1. Vrijednosti ukupne tvrdoće (UT) neutraliziranog permeata

U dijagramu se može primjetiti kako pri povećanju brzine ukupna tvrdoća permeata neutraliziranog kalcitom pada, dok ukupna tvrdoća permeata neutraliziranog semidolom raste. Iz dijagrama se također može vidjeti kako je standardno odstupanje veće kod semidola nego kod kalcita.

6.4. „m“ - alkalitet

Dijagram 4. prikazuje vrijednost „m“-alkaliteta permeata nakon neutralizacije semidolom i kalcitom. I ovdje su prikazane srednje vrijednosti i njihove standardne devijacije.

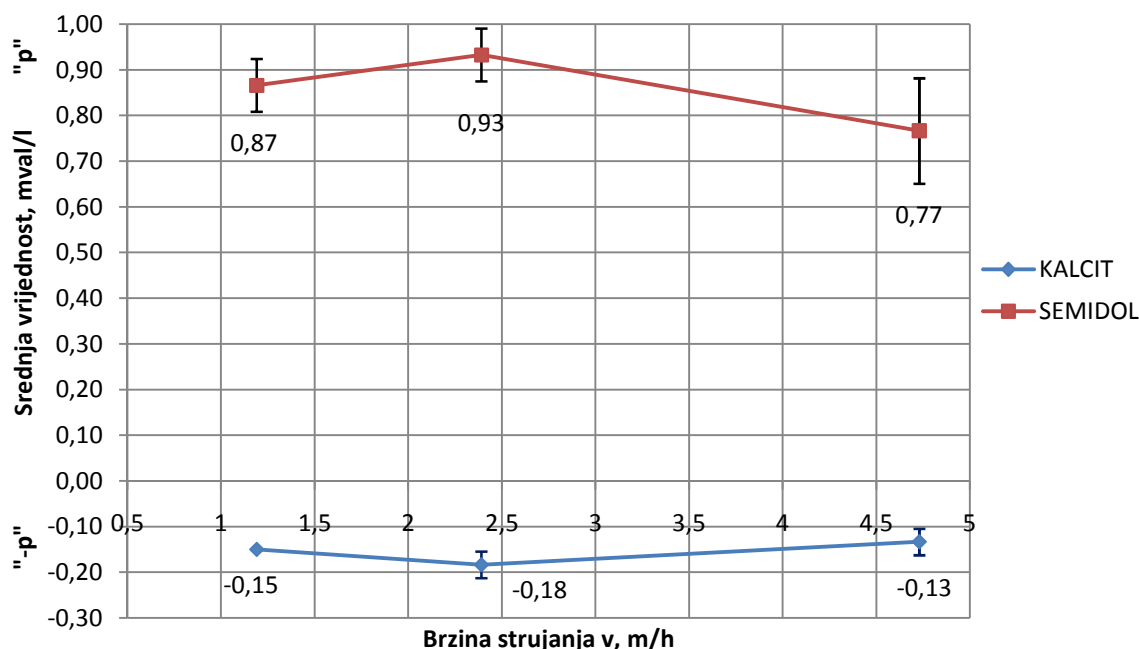
Iz rezultata mjerenja može se zaključiti kako permeat prolaskom kroz granulirani preparat na bazi kalcijevog oksida ima veće vrijednosti „m“-alkaliteta nego prolaskom kroz onaj na bazi kalcita.



Dijagram 4. Vrijednost „m“-alkaliteta neutraliziranog permeata

6.5. „p“ i „p“ alkalitet

U dijagramu 5. na ordinati može se primijetiti pozitivna i negativna vrijednost „p“-alkaliteta, koja ovisi o pH vrijednosti. U slučaju kada je pH vrijednost veća od 8,2 tada se računa pozitivan „p“-alkalitet i titrira se tako da se u 100 ml permeata dodaje kiselina. U slučaju kada je pH niži tada se permeat titrira s lužinom i mjeri se negativan „p“-alkalitet. Permeat neutraliziran kalcitom pokazuje nižu pH vrijednost te ga je bilo potrebno titrirati lužinom te se iz toga razloga računa „-p“-alkalitet, dok se permeat neutraliziran semidolom zbog velike pH vrijednosti titrirao kiselinom i računao se „p“ - alkalitet.

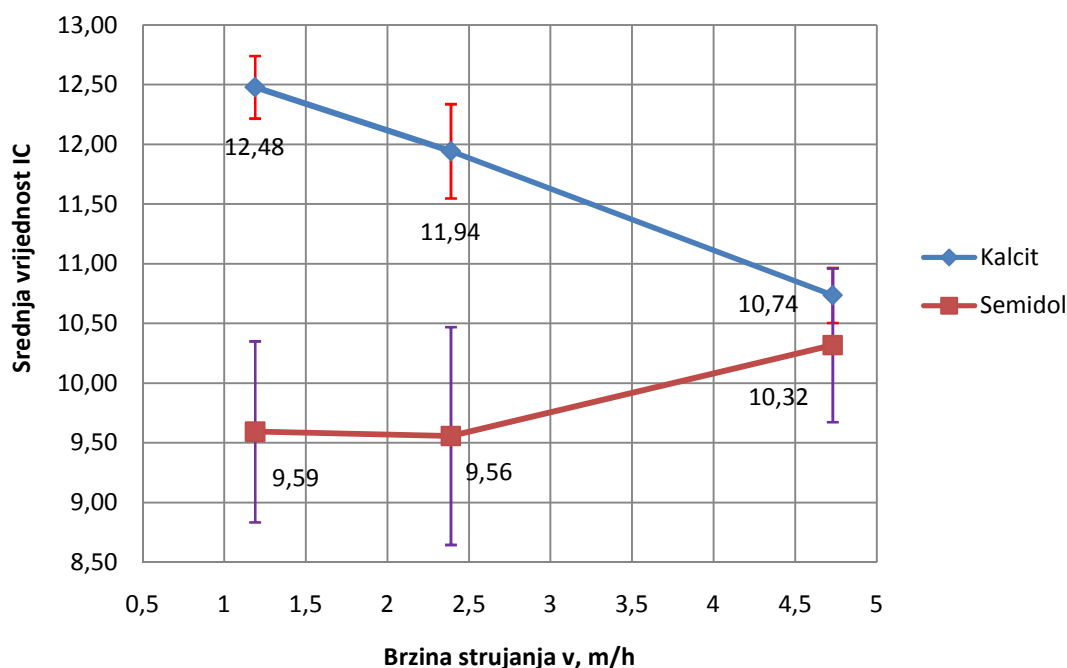


Dijagram 5. Srednja vrijednost „p“ i „-p“-alkaliteta neutraliziranog permeata

Iz dijagrama se može vidjeti da se vrijednosti kod kalcita ne razlikuju puno, dok kod semidola pri najvećoj brzini „p“-alkalitet naglo opada.

6.6. Anorganski ugljik

Anorganski ugljik se pojavljuje u oblicima CO_3^{2-} , HCO_3^- . Pošto su mjerenja izvedena u triplicatu za svaki triplikat uzimao se uzorak. Uzorci su zatim stavljeni u TOC uređaj iz kojeg su očitani rezultati čije su srednje vrijednosti i standardne devijacije dane u dijagramu 6.



Dijagram 6. Srednja IC vrijednost neutraliziranog permeata

Mjerni rezultati neutralizacije permeata semidolom pokazuju manju vrijednost jer se u njegovom kemijskom sastavu ugljik nalazi u tragovima dok se u kalcitu javlja u obliku CaCO_3 te zbog toga permeat neutraliziran kalcitom ima veće vrijednosti sa strane anorganskog ugljika. Također se može primjetiti da kod većih brzina koncentracija ugljika kod semidola raste dok kod kalcita naglo pada, također se može primjetiti da kod kalcita vrijednosti cijelo vrijeme padaju dok kod semidola prvo pada, a zatim raste.

7. DIMENZIONIRANJE UREĐAJA ZA NEUTRALIZACIJU

Laboratorijskim mjerenjima i obradom dobivenih rezultata došli smo do zaključka da se kod neutralizacijskog granuliranog preparata semidola, brzina strujanja permeata može povećati, dok kod drugog neutralizacijskog preparata možemo koristiti manje brzine jer je pri višim brzinama dolazilo do otežanog prolaska permeata kroz kalcit.

Kako bi uređaj za remineralizaciju imao što bolju učinkovitost mora raditi u odgovarajućim režimima: redovan rad uređaja, kontrola tlaka i razine sredstva za remineralizaciju te kada je potrebno napraviti rahljenje sredstva vodom i zrakom.

7.1. Uređaj za neutralizaciju semidolom

Kako smo ranije zaključili da kod neutralizacijskog preparata semidola možemo koristiti veće brzine strujanja, proizvoljno smo odabrali brzinu strujanja 7 m/h i protok permeata kroz neutralizacijski materijal 5 m³/h. Pomoću ovih dviju veličina možemo izračunati površinu uređaja na koju će nastrujavati permeat:

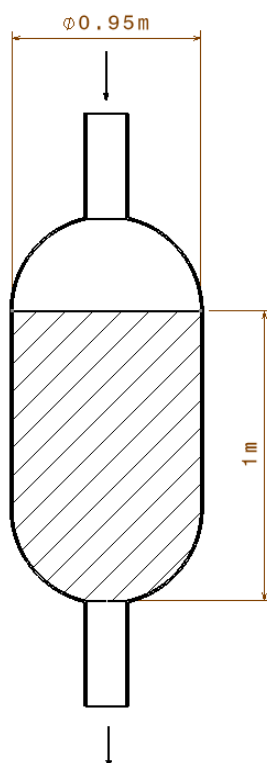
$$A = \frac{Q}{v} = \frac{5}{7} = 0,714 \text{ m}^2 \quad (109)$$

Nakon dobivene površine nastrujavanja, možemo izračunati unutarnji promjer uređaja:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} = 0,95 \text{ m} = 950 \text{ mm} \quad (20)$$

Uz odabranu brzinu strujanja i protok permeata možemo izračunati koliko je vremena potrebno da ta količina permeata prođe kroz visinu permeata 1 m:

$$t = \frac{h}{v} = \frac{1}{7} = 0,14 \text{ h} \cong 8 \text{ min } 34 \text{ s} \quad (21)$$



Slika 20. Uređaj za neutralizaciju semidolom

Dimenzije uređaja su:

$$d_u = 950 \text{ mm}$$

$$A = 0,714 \text{ m}^2$$

$$h = 1 \text{ m}$$

$$V = 0,714 \text{ m}^3$$

Također je potrebno izračunati utroške sredstva na temelju uređaja na kojem smo vršili mjerenja. Utrošak se izračunava na temelju kalcijeve tvrdoće. Budući da u našim mjerenjima kalcijeva tvrdoća odgovara ukupnoj tvrdoći, utrošak ćemo izračunati pomoću ukupne tvrdoće. Pošto se semidol sastoji od 38% kalcija i 28% magnezija nije moguće točno odrediti koliki je utrošak sredstva, iako bi se moglo izračunati pomoću udjela.

$$4,21 \text{ } ^\circ nj = 4,21 \cdot \frac{1}{2,8} \cdot 50 \text{ mg/l} = 75,17 \text{ mg/l} = 75,17 \text{ g/m}^3 \quad (22)$$

$$75,17 \text{ g/m}^3 \cdot 0,38 = 28,56 \text{ g/m}^3 \quad (22)(23)$$

U provedenim mjerenjima utrošak semidola po m³ iznosi 75,17 g. Pomoću toga smo izračunali da ćenam za dimenzionirani neutralizacijski uređaj na bazi semidola utrošak biti:

$$28,56 \cdot V = 28,56 \cdot 0,714 = 2,039 \text{ g} \quad (24)$$

Potrebna količina semidola prije početka mjerenja iznosi:

$$m = \frac{V \cdot m_s}{V_s} = \frac{0,714 \cdot 0,0655}{5,65 \cdot 10^{-5}} = 827 \text{ kg} \quad (25)$$

Na temelju mase potrebnog semidola možemo izračunati koliko vode može obraditi ova količina semidola, iako će obraditi manje vode jer bi u protivnom njegova efikasnost bila jako mala.

$$V_w = \frac{m}{0,07517} = \frac{827}{0,07517} = 11\,001 \text{ m}^3 \quad (26)$$

Dobivenim rezultatima možemo izračunati teoretsko vrijeme trajanja neutralizacijskog uređaja, koji iznosi 2200 h ili 92 dana.

7.2. Uređaj za neutralizaciju kalcitom

Kako bismo dimenzionirali uređaj također ćemo proizvoljno odabrati brzine strujanja, iako će za razliku od semidola njena vrijednost biti niža $v = 3 \text{ m/h}$ dok ćemo protok ostaviti $5 \text{ m}^3/\text{h}$. Kao i kod semidola prvo ćemo izračunati površinu nastrujavanja:

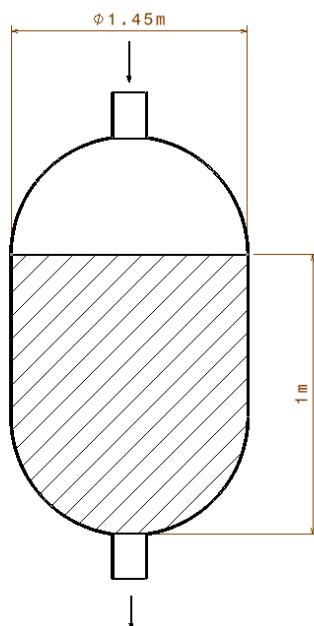
$$A = \frac{Q}{v} = \frac{5}{3} = 1,67 \text{ m}^2 \quad (27)$$

Pomoću nastrujne površine izračunati ćemo unutarnji promjer:

$$d_u = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} = 1,45 \text{ m} = 1450 \text{ mm} \quad (28)$$

Uz odabranu visinu uređaja 1 m i odabrane brzine strujanja i protok, izračunati ćemo vrijeme potrebno da permeat prođe kroz uređaj:

$$2,72 \text{ } ^\circ nj = 2,7 \cdot \frac{1}{2,8} \cdot 50 \text{ mg/l} = 53,07 \text{ mg/l} = 53,07 \text{ g/m}^3 \quad (29)$$



Slika 21. Uređaj za neutralizaciju kalcitom

Dimenzije uređaja su:

$$d_u = 1450 \text{ mm}$$

$$A = 1,67 \text{ m}^2$$

$$h = 1 \text{ m}$$

$$V = 1,67 \text{ m}^3$$

Utrošak kalcita u uređaju na kojem su napravljena mjerenja računa se pomoću izračunate ukupne tvrdoće:

$$2,72 \text{ } ^\circ nj = 2,7 \cdot \frac{1}{2,8} \cdot 50 \text{ mg/l} = 53,07 \text{ mg/l} = 53,07 \text{ g/m}^3 \quad (30)$$

Mjerenjima smo dobili da se za 1 m³ potroši 53,07 g kalcita te pomoću ove vrijednosti možemo izračunati koliko će nam za volumen uređaja koji smo dimenzionirali biti utrošeno neutralizacijskog materijala kalcita:

$$53,07 \cdot V = 28,56 \cdot 1,67 = 88,63 \text{ g} \quad (31)$$

Potrebna količina kalcita prije početka mjerenja iznosi:

$$m = \frac{V \cdot m_k}{V_k} = \frac{1,67 \cdot 0,07374}{5,65 \cdot 10^{-5}} = 927 \text{ kg} \quad (32)$$

Na temelju mase potrebnog kalcita možemo izračunati koliko vode može obraditi ova količina kalcita:

$$V_w = \frac{m}{0,0537} = \frac{927}{0,0537} = 17\,243 \text{ m}^3 \quad (33)$$

Kao i kod semidola, niti ovdje nećemo dopustiti da sva količina vode prođe kroz neutralizacijski materijal jer bi nam efikasnost neutralizacijskog materijala bila jako mala. Na temelju volumena vode koji prođe kroz uređaj, proizvoljno odabranom brzinom strujanja, izračunali smo da bi nam u teoretskom slučaju ova količina kalcita trajala 3431 h ili 143 dana.

8. ZAKLJUČAK

Provedena laboratorijska ispitivanja dala su zadovoljavajuće rezultate te se mjerenjima pokazalo kako neutralizacijski materijali jednako dobro neutraliziraju permeat nakon reverzne osmoze.

Kako smo koristili dva granulirana preparata, kalcit i semidol, tako smo paralelno uspoređivali njihova svojstva i njihov utjecaj na permeat. Na temelju rezultata mjerenja napravili smo dijagrame za dobivene vrijednosti ukupne tvrdoće, pH vrijednosti, električne vodljivosti, „m“ – alkaliteta, „p“ i „-p“ – alkaliteta i anorganskog ugljika kako bi olakšali pregled rezultata te radi lakše usporedbe rezultata. Kako je mjerenje za svaku vrijednost mjereno u triplicatu, izračunali smo srednju vrijednost i standardnu devijaciju te smo to prikazali u dijagramu. Pomoću dobivenih vrijednosti izračunali smo Langelierov indeks, dobivene vrijednosti također smo prikazali u grafovima kako bi prikazali različit utjecaj semidola i kalcita na stabilnost vode. Uzimajući u obzir sve dobivene rezultate dimenzionirali smo neutralizacijski uređaj za oba granulirana neutralizatora, kako bi mogli zaključiti koji od njih će imati dulju trajanost.

Došli smo do zaključka da se oba sredstva mogu koristiti kao neutralizacijska sredstva te da promjenom brzina strujanja permeata bitno ne mijenjamo učinkovitost neutralizacijskog sredstva. Iako smo zaključili da oba neutralizacijska sredstva mogu koristiti za neutralizaciju, kalcit je pokazao bolje rezultate. pH vrijednosti kod kalcita su niže i nalaze se u rasponu neutralne vrijednosti, dok se pH vrijednost vode nakon prolaska kroz semidol nalazi u lužnatom području. Kako se voda nakon remineralizacije koristi za vodoopskrbu, rezultati dobiveni neutralizacijom s kalcitom su nam prihvatljiviji. Rezultati stabilnosti vode pokazuju kako oba sredstva izlaze iz granica stabilne vode, ali niti jedan ne teži ekstremnoj agresivnosti. Pri računanju Langelierovog indeksa kalcit, iako ukazuje na korozivnost i topljenje kamenca, ponovno daje bolje rezultate jer su njegove vrijednosti bliže vrijednostima stabilne vode.

Dimenzioniranjem sustava za neutralizaciju došli smo do zaključaka da kalcit pokazuje dulju trajnost od semidola. Te rezultate ne možemo uzeti kao konačne vrijednosti iz razloga što je nemoguće odrediti točan utrošak semidola zbog njegovog sastava.

PRILOZI

I. Optički medij (CD-R disc)

LITERATURA

- [1] Podloge za slušanje kolegija „Voda, gorivo i mazivo“, 2009/2010.
- [2] Tehnička enciklopedija, svezak 8, 1982.
- [3] Certificate, Dolomitwerk Jettenberg Schondorfer GmbH, Semidol, Munich, 2009
- [4] Dolomitwerk Jettenberg: <http://www.dolomitwerk.de>, Quality- Managementystem, lipanj 2011.
- [5] Mikrosiverit: <http://www.mikrosiverit.hr>, prosinac 2011.
- [6] Roberge, P.R.: Handbook of corrosion engineering-Aqueous Corrosion, Chapter 1.
- [7] web.zpr.fer.hr, lipanj 2011.
- [8] Kemmer, F. N., The Nalco Water, 1979., II izdanje
- [9] Kraut, B.: Strojarski priručnik, Thnička knjiga Zagreb, 1970.
- [10] Kurita handbook of watwr treatment, Second English edition, 1999.
- [11] Spellmanm, Frank R.: Science of water, Concepts and Application, 2007.
- [12] Membranski procesi, Laboratorij za tehnološke operacije, 2010.